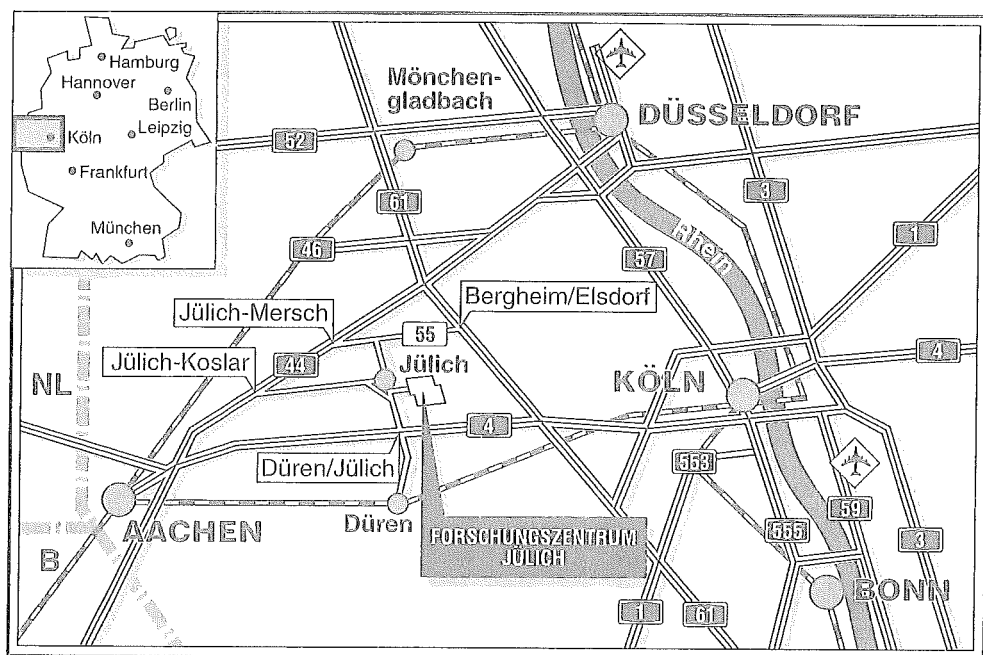


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Streuung thermischer Heliumatome
an Galliumarsenid(100):
Strukturelle Phasenübergänge auf
adsorbatfreien und sauerstoffbelegten
Oberflächen**

Martin Karl Freitag



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3103

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3103

D 5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 024 61/61-61 02 · Telefax: 024 61/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

**Streuung thermischer Heliumatome
an Galliumarsenid(100):
Strukturelle Phasenübergänge auf
adsorbatfreien und sauerstoffbelegten
Oberflächen**

Martin Karl Freitag

Abstract

The adsorption of oxygen on Ga-rich GaAs(100) surfaces is studied with helium scattering (TEAS). Complementary information is obtained with thermal desorption and Auger electron spectroscopy (TDS and AES). In order to get a better understanding of helium scattering from the oxygen covered surface, also the clean GaAs(100) surface was studied with this method.

TEAS is an absolutely non destructive technique and therefore ideal for studying the O/GaAs desorption system. Electrons and photons are known to influence the adsorption of oxygen on GaAs. The interpretation of TEAS measurements from the GaAs(100) surface is rather complex due to the large corrugation of the He-surface potential, however the data can be understood qualitatively quite well:

- Two reconstructions are observed on the Ga-rich surface, the $c(8 \times 2)$ and the disordered (6×6) -structure. The He-diffraction data support the model of the $c(8 \times 2)$ reconstruction proposed by Skala et al.. A new model for the disordered (6×6) reconstruction is proposed based on the STM results of Biegelsen et al. and on the He-scattering measurements presented here.
- A reversible phase transition between these reconstructions is found at a temperature of about 450°C.
- At 30°C As is found to adsorb exclusively on Ga terminated surface areas until all the Ga-sites are covered with As.
- Clear maxima and minima are observed in the specular He-intensity measurements during desorbing the arsenic from the As-covered surface. The maxima and minima correlate with ordered reconstructions and to transitions between reconstructions.

Oxygen adsorption is found to depend strongly on the surface temperature and on the energy of the incident O_2 -molecules and much less on the initial surface structure ($c(8 \times 2)$) or (6×6)). When the surface is exposed at room temperature to O_2 -molecules with a kinetic energy of 260 meV, adsorption takes place exclusively on Ga-terminated surface areas. On both reconstructions we found evidence for two chemisorption sites of the oxygen. When heating the oxygen covered surface to above 150°C the structure starts to disorder. At temperatures above 380°C molecular oxygen desorbs and a complex reordering process takes place in which regions with a $3 \times n$ and/or $n \times 4$ periodicity are formed before the stable high temperature $c(8 \times 2)$ reconstruction is

restored. No Ga_2O desorption is observed in that case. The observations can be explained by assuming that oxygen adsorbs molecularly. Above 150°C these molecules start to replace As-dimers resulting in an apparent increase of the As-coverage, i.e. the replaced As-atoms move to positions which they occupy on a clean surface at higher As-coverages. As the oxygen desorbs, imperfect reordering takes place to structures characteristic for As-coverages higher than that typical to the $c(8\times 2)$ and (6×6) reconstructions.

When the surface is exposed to O_2 at higher temperature ($300\text{--}400^\circ\text{C}$) or to O_2 -molecules with a large kinetic energy ($E_{\text{kin}}=720\text{meV}$, possibly excited), the adsorption process is very different. The surface disorders during adsorption and the oxygen adsorbs in a state from which it desorbs as Ga_2O around 500°C , indicating that the oxygen is dissociatively adsorbed. The results strongly suggest that, in order to get this oxidic state, defects have to be present during adsorption. This conclusion is supported by experiments in which an adsorbed O_2 layer is bombarded with electrons. In that case one does observe disordering of the surface, but no desorption of Ga_2O .

Adsorption of ambient O_2 gas (mean energy= 50meV) at temperatures $30^\circ\text{C}<T<160^\circ\text{C}$ is again different. The zero coverage sticking probability is somewhat lower than at incident energies of 260 and 720meV. However, it drops to a very low value long before saturation is reached. Some disordering is observed during the adsorption, but no Ga_2O desorption was found. The reason for the absence of Ga_2O desorption could be the very low sticking probability, i.e. much higher exposures are necessary to get a coverage comparable to that obtained when oxygen is adsorbed at high temperature or when the energy of the adsorbing molecules is large.

The results show that it is possible to manipulate the adsorption state of oxygen by varying the kinetic energy of the incident molecules (or exciting them) and by subsequent electron bombardement. Such a manipulation seems to be possible on a very small lateral scale and could therefore be interesting for applications in microstructure techniques or in selective area epitaxy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Der Galliumarsenid-Kristall	7
2.2	Die GaAs(100)-Oberfläche	8
2.3	Sauerstoff auf GaAs	11
2.4	Streuung und Beugung thermischer Heliumatome	13
2.4.1	Helium/Oberflächen-Wechselwirkung	14
2.4.2	Heliumbeugung	14
2.4.3	Spekulare He-Streuung	17
2.4.4	Der Debye-Waller-Effekt	18
3	Experimentelles	21
3.1	Apparativer Aufbau	21
3.2	Der Düsenstrahl	22
3.3	Probenpräparation	26
3.4	'Überhitzte' Proben	27
4	Rekonstruktionen von GaAs(100)	31
4.1	Galliumreiche Rekonstruktion	31
4.1.1	Präparation	31
4.1.2	Struktur	34
4.1.3	Der Phasenübergang	40

4.2	Rekonstruktionen bei variablem As/Ga-Verhältnis	43
4.2.1	Arsenadsorption	43
4.2.2	Tempern arsenbedeckter Proben	45
5	Sauerstoff-Chemisorption	49
5.1	Untersuchungen zur Chemisorption	49
5.2	Adsorptionsplatzmodell	51
5.3	Betrachtungen zu Bedeckung, Haftwahrscheinlichkeit und Streu- querschnitt	55
6	Destabilisierung der Rekonstruktion	61
6.1	Ergebnisübersicht	61
6.2	Die einzelnen Anlaßprozesse	63
6.3	Sauerstoffdesorption	67
6.4	Abhängigkeit von der Begasung	69
6.5	Mechanismus der Destabilisierung	71
7	Oxidbildung und deren Manipulation	73
7.1	Sauerstoffadsorption	73
7.2	Ausheilen und Sauerstoffdesorption	78
7.3	Diskussion	83
7.4	Ausblick und mögliche technische Anwendungen	88
8	Zusammenfassung	91

Kapitel 1

Einleitung

Verbundhalbleiter aus Gruppe III- und V-Materialien, speziell Galliumarsenidverbindungen (GaAs), zeigen sich in vielen charakteristischen Eigenschaften und funktionellen Leistungsdaten dem Silizium überlegen. Die Elektronenbeweglichkeit in GaAs ist beispielsweise 5- bis 10-mal größer als in Silizium, die Leistungsaufnahme von III/V-Bauelementen wesentlich geringer als bei vergleichbaren Siliziumkomponenten [1].

Eine weitere Besonderheit der III/V-Halbleiter ist, daß Schichtsysteme, sogenannte Heteroübergänge, realisiert werden können, bei denen Schichten übereinander aufgebracht werden, die nur wenige Atomlagen Dicke und verschiedene Materialkomposition aufweisen. Dadurch kann die Bandlücke senkrecht zur Kristalloberfläche variiert werden. Diese Technik schafft die Voraussetzung für ein weites Experimentierfeld, das sogenannte 'band-gap engineering' [2, 3]. Dadurch wird der Bau von Komponenten mit völlig neuartiger Funktionsweise und einzigartigen optoelektronischen Eigenschaften ermöglicht. Hierzu gehören Halbleiterlaser und lichtemittierende Dioden .

Ein detailliertes Verständnis der teilweise neuartigen Phänomene, die an den Heteroübergängen stattfinden, ist mit der Klärung der fundamentalen Prozesse beim Bau bzw. Wachstum solcher Schichtsysteme verknüpft. Dabei sind Studien der Struktur sowohl des Substrates als auch der aufgetragenen Schichten ein wichtiger Aspekt. GaAs-Oberflächen können, abhängig von der Präparation, viele verschiedene Strukturen aufweisen. Außerdem können die Sondeteilchen der Untersuchungsmethode Einfluß auf die Struktur haben, vor allem wenn die

Oberfläche einem permanenten Fluß von Sondeteilchen ausgesetzt ist. Bei Untersuchungen von adsorbatfreien Flächen sind diese Einflüsse gering, bei der Präsenz von Adsorbaten (beispielsweise unter Wachstumsbedingungen) können sie allerdings erheblich sein. Dieser Aspekt wird im weiteren Verlauf am Beispiel des Sauerstoffs ausführlich diskutiert.

In dieser Arbeit wird die Methode der Streuung thermischer Heliumatome zur Untersuchung der technisch interessanten (100)-orientierten GaAs-Oberfläche verwendet. Mit dieser Methode sind eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen wie beispielsweise Struktur, Ordnungs-, Umordnungs- und Adsorptionsprozesse zugänglich. Außerdem arbeitet sie im Vergleich zu anderen oberflächensensitiven Meßmethoden in höchstem Maß zerstörungsfrei [4]. Die Verwendung dieser Methode garantiert geringsten Einfluß der Sondeteilchen auf das Untersuchungsobjekt.

Die Methode wurde bereits erfolgreich zum Studium von Struktur [5], Adsorption [6] und Wachstum [7] eingesetzt, allerdings noch nicht auf der GaAs(100)-Oberfläche. Dies soll hier erstmals geschehen. Die Fragestellung ist, inwieweit eingängliche Formalismen, die hauptsächlich für den Streumechanismus von Heliumatomen an dichtgepackten Metalloberflächen entwickelt wurden, übernommen werden können und warum sich möglicherweise signifikante Unterschiede ergeben.

Der Schwerpunkt der Arbeit ist die Untersuchung von Struktur und Phasenübergängen sowohl der reinen als auch der sauerstoffbedeckten GaAs(100)-Oberfläche. Adsorbatbedeckte Flächen können Strukturen ausbilden, die auf der adsorbatfreien Fläche nicht entstehen. Strukturelle Phasenübergänge können durch Adsorbate beeinflusst werden. Es soll gezeigt werden, inwieweit sich die Heliumstreuung für derartige Untersuchungen eignet.

Mögliche technische Motivation dieser Thematik ist ebenfalls gegeben:

Oxidschichten sind ein üblicher Kontaminationsschutz für (100)-orientierte III/V-Substrate. Der Oxidationsschritt schließt die Präparation außerhalb des Vakuums ab und wird mit organischen Lösungsmitteln oder oxidierenden Lösungen vollzogen [8, 9]. Nach dem Transfer ins Vakuum kann eine solche Oxidschicht durch Heizen des Substrates relativ leicht wieder entfernt werden.

Eine weitere technische Anwendung schlagen Taneya [10] und Hiratani [11] vor.

Sie präparieren Oxidfilme bereits im Vakuum und stellen fest, daß diese bei gleichzeitiger Beleuchtung mit UV-Licht äußerst resistent gegen Chlorätzen sind, sich aber durch Elektronenbeschuß leicht entfernen lassen. Dies eröffnet Möglichkeiten zur lateralen Fein- und Mikrostrukturierung von GaAs, wobei alle Prozeßschritte im Vakuum stattfinden können. Das übliche Auftragen und Entfernen von Photolack, ein Prozeßschritt, bei dem erfahrungsgemäß viele Defekte und Verunreinigungen erzeugt werden, würde somit überflüssig.

Um Informationen über den Oxidationsmechanismus zu gewinnen, wurde der Oxidationsprozeß ohne die Präsenz von Photonen und in äußerst kontrollierter Art und Weise durchgeführt. Außerdem wurden relativ kleine Begasungen gewählt, also nur das Anfangsstadium der Oxidation und damit die Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der äußersten Atomlage der Oberfläche betrachtet.

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen strukturiert: Nach diesem einleitenden Kapitel wird in Kapitel 2 die Hauptuntersuchungsmethode, die Streuung thermischer Heliumatome, beschrieben. Außerdem werden grundlegende Aspekte, die in Zusammenhang mit den Untersuchungen stehen, beleuchtet.

In Kapitel 3 werden apparative und experimentelle Details erläutert. Der Aufbau des Experimentes sowie die Probenpräparation werden beschrieben und die für die Messungen wesentlichen technischen Daten zusammengestellt.

Kapitel 4 beinhaltet Ergebnisse der Strukturuntersuchungen auf adsorbatfreiem GaAs. Dazu wurden zwei Rekonstruktionen und deren Phasenübergang detailliert untersucht. Außerdem wurde der Zusammenhang zwischen Arsen/Gallium-Konzentrationsverhältnis in der Oberfläche und resultierender Struktur betrachtet. Anschließend wird bewertet, inwieweit die Streuung thermischer Heliumatome bei der Untersuchung von GaAs(100)-Oberflächen anderen Methoden überlegen ist und wo sich Probleme ergeben.

Die Kapitel 5 bis 7 enthalten Resultate zur Wechselwirkung von Sauerstoff mit der GaAs(100)-Oberfläche. Untersuchungen zur Adsorption von Sauerstoff sind in Kapitel 5 zusammengefaßt.

Kapitel 6 befaßt sich mit der durch den Sauerstoff induzierten Destabilisierung von GaAs(100)-Rekonstruktionen. Es wird ein Mechanismus auf atomarer Skala vorgeschlagen, der die erhaltenen Daten in äußerst zugänglicher Weise beschreibt.

In Kapitel 7 werden Experimente zusammengestellt, bei denen gezielt die Adsorptionsbedingungen variiert wurden. Es wurde untersucht, welchen Einfluß die Adsorptionsbedingungen auf die Struktur und den Zustand des Oxidfilmes haben. Aus Details dieser Messungen kann sowohl auf den Oxidationsmechanismus als auch auf verschiedene Adsorptionszustände des Sauerstoffs geschlossen werden.

In Kapitel 8 werden die Ergebnisse zusammengefaßt.

Kapitel 2

Grundlegende Betrachtungen und theoretische Aspekte

2.1 Der Galliumarsenid-Kristall

Galliumarsenid (GaAs) wurde erstmals von Goldschmid synthetisiert und zwar bereits im Jahr 1929 [12]. Ihm gelang es auch, die Kristallstruktur zu klären. GaAs hat wie andere wichtige Verbindungen aus Gruppe III- und -V-Elementen eine sogenannte Zinkblendestruktur. Dieser Struktur liegt ein kubisch flächenzentriertes (fcc) Raumgitter mit einer Basis aus zwei Atomen zugrunde, wobei die Basisatome die Koordinaten $(0, 0, 0)$ und $(1/4, 1/4, 1/4)$ haben und mit jeweils einer Atomsorte besetzt sind. Abb. 2.1 zeigt die Einheitszelle dieses Gitters. Man erkennt, daß jedes Atom in der Mitte eines regelmäßigen Tetraeders sitzt. Das Tetraeder wird gebildet aus seinen jeweils vier nächsten Nachbaratomen, die ausschließlich von der anderen Atomsorte sind.

Die Länge der Einheitszelle entspricht der Kantenlänge des Würfels in Abb. 2.1 und beträgt $a=5,65 \text{ \AA}$, die Entfernung zum nächsten Nachbarn dementsprechend $\sqrt{3}a/4 = 2,44 \text{ \AA}$.

Galliumarsenid ist mittelgrau und kann mit mäßigen Schwierigkeiten mechanisch poliert werden. Durch chemisches Ätzen kann man spiegelnde Oberflächen in allen niedrigindizierten Orientierungen präparieren [13]. Das Material ist extrem spröde, was größte Vorsicht beim Umgang mit den meist nur 0,5 mm dünnen Wafern verlangt. Beim Brechen oder Spalten von Wafern werden (110)-orientierte

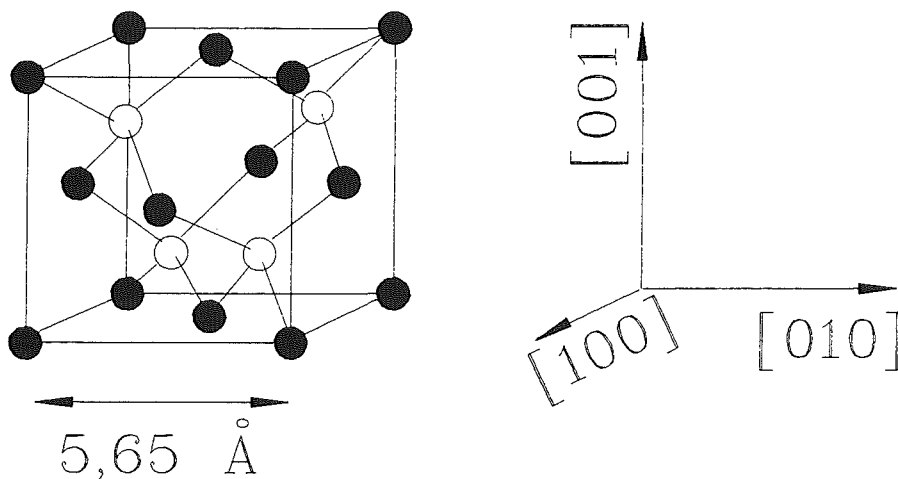


Abbildung 2.1: Einheitszelle des GaAs-Gitters

Flächen erzeugt.

2.2 Die GaAs(100)-Oberfläche

Die (100)-orientierte GaAs-Oberfläche ist sowohl für die Grundlagenforschung als auch für die Technik von beträchtlichem Interesse und deshalb eine sehr häufig untersuchte Fläche. Bei fast allen Molekularstrahlepitaxie-Untersuchungen werden (100)-orientierte Substrate verwendet, sei es um Wachstumsprozesse zu studieren, Heteroübergänge aufzubauen oder auch Ätzprozesse durchzuführen. Verglichen mit der recht inerten Spaltfläche laufen Adsorptions- und Wachstumsprozesse auf (100)-orientierten Proben schneller ab.

Das wissenschaftliche Interesse an dieser Fläche ist in der enormen Vielfalt der auftretenden Rekonstruktionen begründet. Die Fläche kann als Modellsystem für einen polar orientierten Verbundhalbleiter angesehen werden.

Abb. 2.2 zeigt einen Schnitt in $[100]$ -Richtung durch den Einheitswürfel in Abb. 2.1. Man sieht, daß die ideal (100)-orientierte Fläche entweder ausschließlich mit Arsenatomen oder mit Galliumatomen besetzt ist. Wählt man die primitiven Translationen in $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung, liegen die Atompositionen auf einem Quadrat der Seitenlänge $l=3,995 \text{ \AA}$.

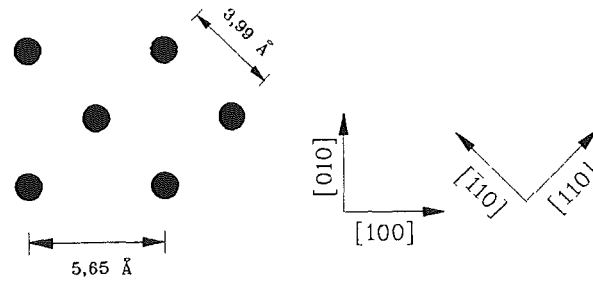


Abbildung 2.2: Einheitszelle der (100)-orientierten Fläche

Während die Silizium(100)-Oberfläche im wesentlichen nur drei verschiedene Rekonstruktionen ((2x1), c(4x2), (2x2)) zeigt, rekonstruiert GaAs(100) in einer größeren Vielfalt. Diese Tatsache wurde mit dem As/Ga-Konzentrationsverhältnis in Verbindung gebracht. Eine ideale Fläche müßte-wie erwähnt-aus einer kompletten Lage Arsen- oder Galliumatome bestehen. In der Praxis ist das aber nie der Fall. Das läßt vermuten, daß die Struktur durch das As/Ga-Konzentrationsverhältnis bestimmt wird. Zu dieser Thematik liegt eine große Datenmenge aus Untersuchungen vieler verschiedener Laboratorien vor.

Um die Struktur des Substrates zu bestimmen, arbeitet man üblicherweise mit der *Beugung langsamer Elektronen* (LEED) [14, 15], der *Beugung schneller Elektronen* (RHEED) [16, 17] oder mit der *Rastertunnelmikroskopie* [18, 19, 20, 21]. Generell wurden folgende Rekonstruktionen beobachtet (geordnet nach fallendem As/Ga-Konzentrationsverhältnis): c(4x4), c(2x8) (die leicht unterschiedlich ausgebildet werden kann) und c(8x2). Mit ähnlicher As-Bedeckung wie bei der c(8x2)-Rekonstruktion werden auch (nx6)-Rekonstruktionen mit $n=1, 2, 3, 4, 6$ gefunden. Neben diesen Strukturen tritt noch eine Vielzahl anderer auf, die ebenfalls von der Zusammensetzung der Oberfläche abhängen, bei denen aber noch ein weiterer (nicht intensiv untersuchter) Aspekt von Bedeutung ist: In vielen Fällen wird GaAs(100) mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) präpariert. Dazu wird eine bestimmte Menge Gallium und Arsen auf eine Substratscheibe aufgedampft. Der Aufdampfprozeß erfolgt weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht. Das bedeutet, daß Übersättigungseffekte oder Nukleationsphänomene beachtet werden müssen. Rekonstruktionen können dann durch kinetische Effekte stabilisiert sein. Insbesondere bei Rekonstruktionen mit ähnlicher Zusammensetzung der Oberfläche können solche Prozesse von entscheidender Bedeutung sein. Ex-

emplarisch sei hier eine (3x1)-Rekonstruktion genannt (die bei Arsenüberschuß stabilisiert wird). Eine systematische Studie zu dieser Thematik liegt vor, und zwar von Däweritz et al. [22].

Die Zusammensetzung der Oberfläche ermittelt man üblicherweise mit der *Auger-Elektronen-Spektroskopie* (AES) [23, 24], der *Elektronen-Energie-Verlust-Spektroskopie* (EELS) [25, 26] oder *Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS [27] und UPS [28, 29]). Die Absolutwerte der Zusammensetzung für eine Rekonstruktion der Oberfläche differieren abhängig von der Untersuchungsmethode erheblich. Beispielsweise wird für die c(2x8)-Rekonstruktion das As/Ga-Konzentrationsverhältnis in [29] mit 0,48 angegeben (bestimmt mit UPS) und in [31] mit 1,0 (bestimmt mit Ionenstreuung). Deshalb wird an dieser Stelle auch auf eine Zusammenstellung der Werte verzichtet. Ein Grund für die deutlich voneinander abweichenden Ergebnisse ist die Verwendung verschiedener Sondeteilchen, da diese unterschiedliche Eindringtiefen in den Festkörper haben. Diese Werte gehen in die Bestimmung des absoluten Verhältnisses ein, sind aber meistens nicht genau bekannt. Ein weiterer Grund für die Diskrepanz der Ergebnisse liegt im Auftreten lokaler Überschüsse einer Spezies. Die oben aufgeführten Methoden sind (mit Ausnahme der Rastertunnelmikroskopie) ausschließlich mittelnnde Methoden und daher nicht empfindlich auf lokale Inhomogenitäten [18].

Gleichzeitige Information über Zusammensetzung und Struktur erhält man mittels *Ionenstreuung* (MEIS, medium energy ion scattering) [30, 31], mittels theoretischer Betrachtungen wie *ab initio-Rechnungen* [32] oder mittels einfacher *Ladungsneutralitätsbetrachtungen* [33].

Eine Sonderstellung nimmt das STM ein. Prinzipiell ist es möglich, (durch Tunneln aus besetzten und unbesetzten Zuständen) Gallium und Arsen zu unterscheiden. Man erhält also Strukturinformationen und kann zudem Aussagen über die Zusammensetzung der Oberfläche machen. Die Auflösung der bekannten Bilder [18, 19] ist aber nicht immer so gut (bedingt offenbar durch technische Probleme), daß Strukturen zweifelsfrei identifiziert wurden. Um eine Idee zu vermitteln, in welcher Größenordnung sich das Konzentrationsverhältnis bewegt, seien hier zwei Beispiele genannt (beide aus STM-Untersuchungen): Die c(4x4)-Rekonstruktion ist akzeptiert als die arsenreichste Rekonstruktion; mehr als eine Monolage Arsen

befindet sich auf der obersten Galliumschicht. Die $c(8 \times 2)$ ist bekannt als galliumreiche Rekonstruktion; das Konzentrationsverhältnis dürfte etwa bei 50 % Gallium und 50 % Arsen liegen (STM-Untersuchung von Skala [19]). Andere Arbeitsgruppen finden (nicht mit STM) für dieselbe Rekonstruktion stark unterschiedliche Werte von bis zu 100% Gallium.

2.3 Sauerstoff auf GaAs

Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit GaAs-Oberflächen wurde ausführlich untersucht. Die meisten Experimente wurden auf der (110)-orientierten, weitaus seltener auf der (100)-orientierten Oberfläche durchgeführt. In den meisten Studien wurde die Elektronen- oder Photonen-Spektroskopie benutzt, oft in Verbindung mit der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS). Diese Techniken ermöglichen den Zugang zu Informationen über die Zusammensetzung und den chemischen Zustand der Oberfläche. Allgemein wurde festgestellt, daß die experimentellen Bedingungen enormen Einfluß auf den Oxidationsprozeß und das Wachstum des Oxidfilms haben können. Die folgenden Beispiele sollen zeigen, wie empfindlich die Oxidation von GaAs(100) auf äußere Parameter ist:

- Taneya [10] und Hiratane [11] berichten, wie in der Einleitung bereits erwähnt, von der Herstellung von Oxidfilmen auf GaAs, die widerstandsfähig gegen Chlorätzen sind. Dieses Oxid wird mittels Photo-Oxidation, d.h. Oxidation und gleichzeitige Bestrahlung mit sichtbarem Licht, präpariert. Ohne gleichzeitige Bestrahlung ist dieser Film nicht resistent gegen Chlorätzen. Photonen scheinen also die Oxidation deutlich zu beeinflussen. Dieses Phänomen wurde auch schon früher beobachtet. Torikai und Ogawa [34] fanden, daß bei einem Sauerstoffangebot von über 10^{12} L im Dunkeln (ein enorm großer Wert, der zumindest unter UHV-Bedingungen äußerst zeitaufwendige Begasungen erfordert) eine Sättigungsbelegung von 1 ML erreicht wird. Bartels und Mönch [35] fanden zudem, daß bei Beleuchtung die Sauerstoffaufnahme von 1ML überschritten wird, und zwar umso mehr, je intensiver die Probe bestrahlt wird. Die Ergebnisse legen nahe, daß die Photonenstimulation den Zustand des adsorbierten Sauerstoffs ändert.
- Auch die Präsenz von wenig angeregtem Sauerstoff, der schon durch ein heißes Filament einer Ionisationsmeßröhre erzeugt werden kann, erhöht so-

wohl die Haftwahrscheinlichkeit als auch die Sättigungsbelegung dramatisch und hat Einfluß auf den chemischen Zustand des Oxidfilms [38, 39].

- Eine weitere interessante Beobachtung machten Moriarty et al. [40]. Sie machten STM-Messungen auf mit Sauerstoff belegtem GaAs(100) und fanden, daß Gebiete, die wiederholt abgerastert wurden, eine größere Oxidationsrate aufwiesen als Bereiche in der Umgebung. Diese Tatsache bietet einerseits die Gelegenheit, GaAs sehr lokal zu oxidieren, andererseits muß man erneut feststellen, daß die Messung Einfluß auf den Zustand des Oxides hat und offensichtlich Schwierigkeiten mit der Interpretation der Untersuchung mit sich bringen kann.
- Auch bei AES und XPS (also bei Anwesenheit von Elektronen und Röntgenstrahlen) wird ein Einfluß der Sondeteilchen auf die Messung festgestellt. Ranke et al. sahen beispielsweise mit AES [36] einen sich mit der Meßzeit, also der Elektronendosis ändernden Oxidzustand. Mit XPS [46, 47] werden Arsen-Oxid-Verbindungen gesehen, die mit anderen Untersuchungsmethoden nicht gesehen werden. Seo et al. untersuchten diesen Effekt näher und stellten fest, daß die Intensität dieses Peaks im XPS-Spektrum mit zunehmender Dosis größer wird. Das könnte ein Hinweis darauf sein, daß As-Oxide nur bei der Präsenz von Röntgenstrahlen gebildet werden.

Allgemein akzeptiert ist mittlerweile, daß Sauerstoff vorwiegend an Ga-Atomen gebunden wird. Das zeigen sowohl XPS-, UPS- und EELS-Messungen als auch AES-Peakprofilanalysen [36, 41, 42]. Außerdem wird mit TDS die Desorption von Ga_2O nachgewiesen [36, 42, 43] (und sehr wenig O_2 [36]). Ga_2O desorbiert aus einem Zustand, allerdings laut Ranke et al. [36] bei 510°C und nach Springthorpe [43] bei 580°C . Beide Autoren sehen einen begleitenden Anstieg des As_2 -Signals. Als einzige beobachten Tone et al. [42] sowohl zwei Ga_2O - als auch zwei As_2 -Desorptionspeaks. Auf der oxidierten Probe werden häufig Ga-Sauerstoff-Komplexe identifiziert und diese dann als Ga_2O_3 interpretiert, die allerdings von Ga_2O und GaO nur schwer zu unterscheiden sind [44].

Als erster berichten Ranke et al. [36] von molekular adsorbiertem Sauerstoff, der bereits wieder bei Probertemperaturen von 70°C molekular desorbiert. Zusätzlich wird ein schwaches AsO-Signal registriert. Daraus wird auf einen Mechanismus geschlossen, bei dem die O_2 -Desorption mit der Sauerstoffdissoziation konkurriert. Dabei desorbiert ein wenig AsO, welches als Reaktionszwischenprodukt von Ga-O-Verbindungen gebildet wird.

Ansonsten werden allerdings keine desorbierenden As-Sauerstoff-Verbindungen nachgewiesen, selbst nach Begasungen von bis zu 10^{12} L nicht [43]. Wird allerdings im Gegensatz dazu die Probe 'unsanfter' oxidiert, beispielsweise mit Ozon, legen XPS-Experimente die Vermutung nahe, daß sich As-Oxide gebildet haben [44], und teilweise desorbiert der angebotene Sauerstoff auch als AsO [43].

Im Unterschied zu den Desorptionsprodukten werden auf der Probe häufiger As-O-Verbindungen gesehen, fast ausschließlich mit XPS, also bei der Anwesenheit von Röntgenstrahlen. Es werden Arsenoxide gefunden, die als As_2O_3 -Komplex [45], als As_2O [42, 46] oder als an Arsen gebundenes GaO [44] interpretiert werden. In letzterer Arbeit wird auch diskutiert, welchen Einfluß Röntgenstrahlen auf die Oxidation haben könnten.

Es gibt also eine Vielzahl übereinstimmender Beobachtungen, doch auch einige sehr wesentliche Diskrepanzen. Offensichtlich nehmen die Sondeteilchen bei den jeweiligen Untersuchungen unterschiedlichen Einfluß auf die Oxidation, woraus völlig verschiedene Beobachtungen resultieren.

2.4 Streuung und Beugung thermischer Heliumatome

Im letzten Abschnitt wurde deutlich, daß die Oxidation von GaAs(100) ein äußerst empfindlicher Prozeß ist. Bei Experimenten zu dieser Thematik ist es von besonderer Wichtigkeit, den Einfluß der Sondeteilchen der Untersuchungsmethode auf das Experiment so gering wie möglich zu halten. Man könnte sagen, daß die *Streuung thermischer (Helium)-Atome* (Thermal Energy Atom Scattering, TEAS) deshalb prädestiniert für derartige Untersuchungen ist.

Der Hauptvorteil der Methode, der hier ausgenutzt wird, ist, daß sie in höchstem Maße zerstörungsfrei arbeitet [4]. Belegt wird das durch den folgenden Vergleich: Die Energie der He-Atome, die als Sondeteilchen eingesetzt werden, liegt typischerweise bei 10 bis 100 meV, so daß selbst extrem schwach gebundene Physisorbate mit Bindungsenergien von 100 bis 500 meV untersucht werden können. Diese würden beispielsweise bei LEED-Messungen mit einem gewöhnlichen Instrument, durch den Elektronenstrahl angeregt, desorbieren.

2.4.1 Helium/Oberflächen-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung von Heliumatomen thermischer Energien mit Oberflächen wird üblicherweise mit Hilfe eines Potentials beschrieben, daß aus einem langreichweitigen attraktiven Anteil und einem kurzreichweitigen repulsiven Anteil besteht. Nähern sich die He-Atome einer Oberfläche, erfahren sie (bei nicht allzu großen Abständen) aufgrund (induzierter) Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine attraktive (Van der Waals-)Kraft [48]. Bei weiterem Annähern unterliegen die He-Atome einer repulsiven Kraft, weil sich die Elektronenhüllen der Heliumatome mit den Valenzelektronen der Oberfläche überlappen. Thermische He-Atome dringen nicht in den Festkörper ein; die Information, die aus Beugungs- oder Streuexperimenten gewonnen wird, ist ausschließlich durch die äußerste Atomlage (oder exakter: die Elektronenverteilung vor der Oberfläche) bestimmt [49]. Der klassische Umkehrpunkt der He-Atome liegt 3-4 Å vor der Probe. Die Methode ist also extrem oberflächenempfindlich.

Es gibt verschiedene Ansätze, eine Funktion für das Gesamtpotential zu finden, um die Wechselwirkung analytisch zu beschreiben. Zaremba und Kohn [48] berechneten beispielsweise das Potential für ein Gold-Jellium. Experimentell kann das Wechselwirkungspotential durch 'selektive Adsorption' bestimmt werden. Dabei werden die Heliumatome in gebundene Zustände des Potentialtopfes gebeugt und somit die Energieeigenwerte des Potentials bestimmt. Verschiedene analytische Funktionen, die meistens stark einer Morse- oder Lennard-Jones-Potentialkurve ähneln [52, 53], können nun an die Energieeigenwerte angepaßt werden. Eine alternative Beschreibung des Potentials ist die sogenannte 'Hard-Wall'-Näherung [57, 58]. Dabei wird die Steigung des repulsiven Potentialanteils als unendlich groß angenommen.

2.4.2 Heliumbeugung

Die Wellenlänge λ (in Å) thermischer He-Atome ist mit der kinetischen Energie E (in meV) durch die de Broglie-Beziehung verknüpft:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \frac{4,542}{\sqrt{E}} \quad (2.1)$$

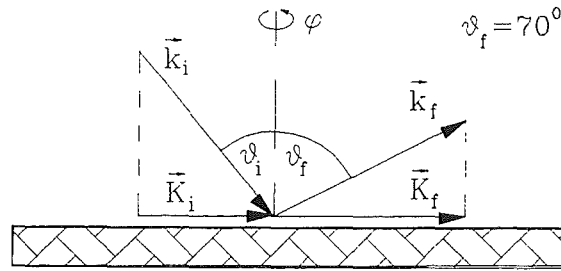


Abbildung 2.3: **Streugeometrie.** Wellenvektor des einfallenden und des gestreuten He-Strahls und Oberflächennormale liegen in einer Ebene ('in-plane'-Streuung).

Diese Wellenlänge liegt bei thermischen Energien zwischen 0,4 und 2 Å, also im Bereich typischer Gitterkonstanten von Kristallen.

Das oben beschriebene Wechselwirkungspotential zwischen He-Atom und Oberfläche ist lokal von der Elektronendichteverteilung und somit indirekt von der atomaren Struktur der Oberfläche abhängig. Das Potential und somit der klassische Umkehrpunkt der He-Atome ist also durch die atomare Struktur moduliert. Dadurch ergeben sich unterschiedlich lange Flugstrecken, die Oberfläche wird zu einem Phasengitter für die den He-Atomen zugeordneten Wellen. Dementsprechend erhält man Beugungsmaxima, deren Positionen durch die Laue-Bedingung (hier in zwei Dimensionen) festgelegt sind:

$$\vec{K}_i - \vec{K}_f = \vec{G} \quad (2.2)$$

wobei \vec{K}_i , \vec{K}_f die in die Oberfläche projizierten Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_f sind (Abb. 2.3) und \vec{G} einen reziproken Gittervektor

$$\vec{G} = m\vec{b}_1 + n\vec{b}_2 \quad \text{mit } m, n \in \mathbb{Z} \quad (2.3)$$

des Oberflächengitters bezeichnet. Dabei sind die Basisvektoren des reziproken Gitters \vec{b}_1 , \vec{b}_2 über

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad \text{mit } i, j = (1, 2) \quad (2.4)$$

mit den Basisvektoren des realen Gitters \vec{a}_1 , \vec{a}_2 verknüpft.

Die Lage der Beugungsreflexe gibt Aufschluß über die reziproke Gitterstruktur, aus der man nach Gleichung 2.4 auf die Realraumstruktur schließen kann.

Bei Metalloberflächen ist die Elektronenverteilung (der Valenzelektronen) stark delokalisiert. Das hat zur Folge, daß am klassischen Umkehrpunkt der Heliumatome kaum noch Korrugation vorhanden ist. Die Beugungsbilder werden somit durch den spekularen Peak (nullte Beugungsordnung) dominiert, alle anderen Beugungsordnungen sind wesentlich intensitätsschwächer. Außerdem zeigt sich eine starke Abhängigkeit von den Streubedingungen (Energie, Einfallswinkel und Atomart). Diese Problematik ist eng mit der endlichen Steigung des repulsiven Potentialanteils verknüpft. Eine Analyse der Beugungsprofile mit dem 'Hard-Wall'-Potential erscheint also wenig sinnvoll, besser dagegen eine Analyse mit den oben beschriebenen analytischen Funktionen. Dabei wird der attraktive Anteil lateral gemittelt, der repulsive moduliert. Gelungen ist dies beispielsweise Liebsch et al. [59] mit Rechnungen zur Kupferoberfläche.

Im Fall von GaAs sind die Valenzelektronen aber wesentlich lokalisierter. Diese Tatsache hat mehrere Konsequenzen:

- Die Korrugation sollte im Vergleich zu dichtgepackten Metalloberflächen größer sein. Damit sollten die Beugungsprofile nicht mehr allein vom Beugungspeak nullter Ordnung beherrscht sein, sondern vielfältigere Reflexe zeigen, die eine Bestimmung der Oberflächenstruktur erleichtern könnten.
- Der repulsive Potentialanteil wird eine sehr große Steigung aufweisen. Eine Beschreibung mit dem 'Hard-Wall'-Modell sollte also erfolgreich sein [54, 55, 56].
- Bei sehr großer Korrugation könnten allerdings Abschirm- (oder 'Screening')-Effekte auftreten. Diese sind verstärkt bei Streugeometrien mit großem Einfalls- und Ausfallswinkel zu erwarten. Tiefer liegende Bereiche können dabei von höher liegenden abgeschirmt werden, der Heliumstrahl 'sieht' somit nur die höher liegenden Bereiche, oder (quantenmechanisch) korrekt ausgedrückt: Der Beitrag von abgeschirmten Bereichen zur Streuung wird verschwindend gering.
- Tritt große Korrugation senkrecht zur Streuebene auf, kann es relativ leicht zur sogenannten 'out-of-plane'-Streuung kommen, d.h. daß die Heliumatome, bedingt durch die Korrugation, die Streuebene verlassen.

Gerade wegen der letzten beiden Punkte wird eine quantitative Beschreibung von Beugungsprofilen recht kompliziert. Qualitativ angewandt sind dagegen direkt

(ohne Rechnungen) Aussagen über die Struktur möglich. Die Abschirmeffekte bei großen Einfallswinkeln der He-Atome können die qualitative Diskussion erheblich vereinfachen.

2.4.3 Spekulare He-Streuung

Mittels He-Streuung können Aussagen über Dichte und Verteilung von Adsorbaten (oder auch Defekten) gemacht werden [4, 6]. Prinzipiell ist das mit jedem Beugungspeak möglich, experimentell am einfachsten wird es allerdings, wenn zu derartigen Untersuchungen der Peak nullter Ordnung (Spekularer) benutzt wird, da diese Beugungsordnung meist die größte Intensität aufweist und ständig präsent ist. Damit ist nicht nur die strukturelle Vielfalt der GaAs(100)-Fläche zugänglich, sondern auch die Adsorption und eventuell adsorbatinduzierte Phänomene wie strukturelle Phasenübergänge, Rauigkeitsänderungen, Diffusion etc.

Auf dichtgepackten Metalloberflächen ist das Beugungsprofil durch die Intensität im Reflex nullter Ordnung beherrscht, diese Flächen wirken wie ein nahezu perfekter Spiegel auf die Heliumatome. Diffus streuende Adsorbate haben dann eine Abnahme der spekularen Intensität zur Folge. Häufig sind die Streuquerschnitte sehr groß, so daß ein extrem empfindliches Werkzeug für die Untersuchung von Adsorptionsprozessen zur Verfügung steht [6]. Schließt man in die Überlegungen auch mögliche Überlappungen benachbarter Streuquerschnitte ein, können zudem Aussagen über die Verteilung von Adsorbaten und über die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen [6] gemacht werden und sogar Inselgrößen und -verteilungen qualitativ bestimmt werden [6, 50, 51].

Die Beugungsprofile der GaAs-Oberfläche werden -wie oben betrachtet- nicht mehr allein durch den spekularen Peak dominiert sein; es tritt verstärkt Streuung in Peaks höherer Ordnung auf. Außerdem wird die im Vergleich zu dichtgepackten Metalloberflächen erhöhte Korrugation einen Anstieg der 'out of plane'-Streuung verursachen. Die Frage ist deshalb, inwieweit man Informationen über die Adsorption ähnlich leicht aus der Intensität des spekularen Peaks extrahieren kann wie bei Metalloberflächen. Poelsema und Comsa prognostizieren in [6] zu diesem Punkt: 'Die Anwendung (des Prinzips von Streuquerschnitten und deren Überlapp) auf stärker korrigierte Flächen (als Metallflächen) ist *ohne weiteres möglich* und kann zusätzlich orts aufgelöste Informationen liefern'. Genau das soll

in Kapitel 4 und 5 überprüft werden.

2.4.4 Der Debye-Waller-Effekt

Beim Erhitzen der Probe werden interessante Effekte erwartet, beispielsweise das Ausheilen von Defektstellen, strukturelle Phasenübergänge, die Desorption von Sauerstoff oder auch die Desorption anderer Sauerstoff enthaltender Spezies. Alle diese Prozesse werden mit einer Änderung der Elektronendichteverteilung einhergehen, d.h. sie sollten sich durch eine Änderung der spekularen He-Intensität bemerkbar machen. Messungen der spekularen Intensität in Abhängigkeit der Proben temperatur sollten genau diese Information liefern. Diese Information wird allerdings durch den Debye-Waller-Effekt überlagert. Dieser bewirkt die Intensitätsabnahme von Beugungspeaks aufgrund zunehmender Amplituden der Gitterschwingungen bei Erhöhung der Proben temperatur. Dabei nimmt nur die Intensität der Peaks ab, ihr Profil ändert sich nicht.

Man erhält für die Temperaturabhängigkeit nach [60]:

$$I(T) = I_0 e^{-2W(T)} \quad (2.5)$$

$W(T)$ wächst proportional zur Proben temperatur und hängt zudem von Materialkonstanten ab. Bei der Herleitung dieser Gleichung (wie sie beispielsweise in [60] zu finden ist) betrachtet man üblicherweise die Wechselwirkung zwischen einfallender Welle des Sondeteilchens und einem Atom, das mit einer mittleren thermischen Auslenkung um seine Gleichgewichtslage schwingt. Daß dabei ausschließlich die Auslenkung einzelner Atome betrachtet wird, ist beispielsweise für Neutronenstreuung berechtigt, da Neutronen an den Atomrümpfen gestreut werden. Thermische Heliumatome werden jedoch an der Elektronendichteverteilung gestreut, die von mehreren benachbarten Atomen bestimmt ist, und zwar in größerem Maß bei dichtgepackten Metalloberflächen, weniger ausgeprägt bei GaAs, wo die Valenzelektronen besser lokalisiert sind. Deshalb muß in die Betrachtung streng genommen auch die Auslenkung benachbarter Atome berücksichtigt werden [61, 62, 63, 64].

Eine vereinfachte Näherung, die außerdem nur für spekulare Streuung gültig ist, findet man in [65]:

$$2W_{sp}(T) = \frac{12\hbar^2}{m_{GaAs}k_B} \frac{T}{\Theta_{eff}^2} \left(k_{\perp}^2 - \frac{2m_{He}}{\hbar^2} D \right) \quad (2.6)$$

dabei ist Θ_{eff} die effektive Debye-Oberflächentemperatur und D die Potentialtiefe des Helium-Oberflächen-Wechselwirkungspotentials ($D \leq 0$), m_{GaAs} das Mittel der Massen von Ga und As, m_{He} die Heliummasse, k_B die Boltzmannkonstante und k_{\perp} der senkrechte Wellenvektorübertrag des Sondeteilchens.

$\frac{2m_{He}}{\hbar^2} D$ muß aufgrund der Beeby-Korrektur [66] berücksichtigt werden.

Das bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur die spekulare Intensität nach Gleichung 2.5 und 2.6 abnimmt. Nur wenn Abweichungen von diesem Verhalten beobachtet werden, ist das ein Indiz für Prozesse wie strukturelle Phasenübergänge, Desorption, Rauigkeitsänderungen etc.

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Apparativer Aufbau

Der experimentelle Aufbau (Abb. 3.1) ist schon früher detailliert beschrieben worden [67]. Die UHV-Kammer ist mit LEED, AES, einem Quadrupolmassenfilter (QMA) für die Restgasanalyse, einer Ionenkanone und einer Einrichtung für Heliumstreuexperimente ausgestattet. Die Einrichtung für Heliumstreuexperimente besteht aus einem drehbaren Düsenstrahl, auf den im folgenden Abschnitt spezieller eingegangen wird, und einem differentiell gepumpten QMA.

Der QMA wird auch für TDS-Experimente verwendet. Blenden zwischen der Probe und dem QMA sorgen dafür, daß ausschließlich die Oberfläche verlassende Teilchen im QMA detektiert werden. Die Blenden schränken den Raumwinkel, aus dem Partikel detektiert werden, auf etwa 1° ein, weil der Abstand zwischen Probe und Blende nicht beliebig klein gewählt werden kann (vergleiche Abb. 3.1). Deshalb ist mit sehr niedrigen Zählraten zu rechnen.

Die Probe - ein 1 cm^2 großes und 0,5 mm dickes, aus einem (100)-orientierten GaAs-Wafer geschnittenes Stück - ist an einem Manipulator befestigt, der es ermöglicht, die Probe sowohl in alle drei Raumrichtungen zu verschieben als auch um alle drei Winkel zu drehen. Sie ist mittels Indium auf einen Molybdänhalter aufgeklebt. Die Probe ist somit keinen thermisch bedingten Verspannungen ausgesetzt, die leicht zu einem Brechen der Probe führen könnten. Außerdem sollte gewährleistet sein, daß die Probe gleichmäßig geheizt wird. Direkt geheizt wird der Molybdänhalter, an dem auch das Thermoelement befestigt ist. Die Expe-

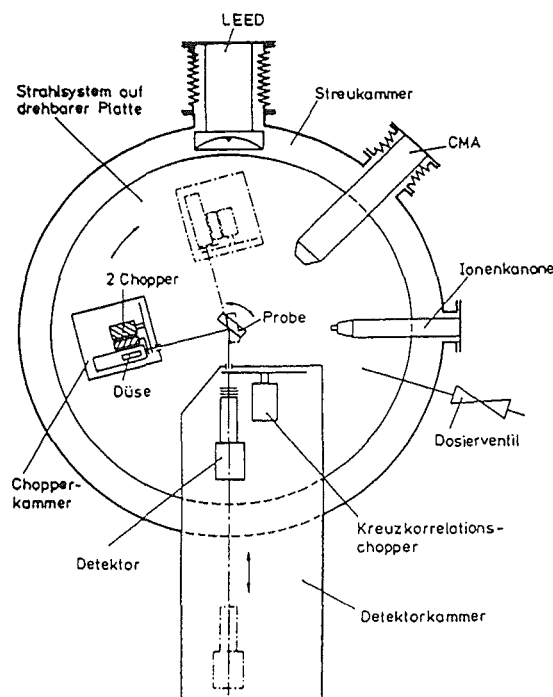


Abbildung 3.1: Die Apparatur

perimente bedingten etwa alle ein bis zwei Monate einen Probenwechsel. Dabei stellte sich heraus, daß der Wärmekontakt zwischen Probe und Halter von unterschiedlicher Qualität sein konnte, was zur Folge hatte, daß die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Halter bis zu 50°C betragen konnte. Durch Vergleich von Details in Messungen auf unterschiedlichen Proben konnten aber Eichungen durchgeführt werden, mit denen eine Genauigkeit der Temperaturangaben von etwa 10°C erreicht wurde.

3.2 Der Düsenstrahl

Die ersten Streuexperimente mit Heliumstrahlen wurden von O. Stern et. al. bereits Ende der 20er Jahre durchgeführt [69]. Schon 1931 wurde von Johnson [70] prognostiziert, daß sich Heliumatome zur Untersuchung von Oberflächen eignen. Dennoch etablierte sich die Streuung thermischer He-Atome erst in den letzten Jahrzehnten. Der Grund dafür ist, daß eine Vielzahl technischer Entwicklungen nötig war, damit mit dieser Methode effizient gearbeitet werden konnte. Hierzu zählt der Bau von Strahlquellen mit ausreichender Intensität und Monochromasie. Eine der wichtigsten Entwicklungen auf diesem Gebiet war die Erzeugung

von Düsenstrahlen als Strahlquelle [71, 72].

Ein Düsenstrahl wird durch Expansion eines unter hohem Druck stehenden Gases durch eine kleine Öffnung erzeugt. Dabei entsteht eine Überschallströmung, deren Rand mit einem sogenannten Skimmer abgeschält wird. Der durchgelassene Kern ist ein nach vorne gerichteter Strahl mit im Vergleich zu effusiven Strahlquellen hoher Intensität. Bei der Expansion wird die thermische und die innere Energie des Gases nahezu vollständig in 'gerichtete' kinetische Energie umgewandelt. Es gilt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{f+2}{2}k_B T_D \quad (3.1)$$

für ein Gas der Masse m , Strahlteilchen der Geschwindigkeit v und der Zahl der Freiheitsgrade f ; T_D ist die Düsentemperatur und k_B die Boltzmannkonstante. Die mit der Expansion verbundene Umwandlung in kinetische Energie hat zur Folge, daß sich der Strahl stark abkühlt: Es findet kaum noch Bewegung der Strahlteilchen relativ zueinander statt. Deshalb verbessert sich auch die Monochromasie des Düsenstrahls im Vergleich zur effusiven Strahlquelle. Die Monochromasie wird üblicherweise durch das Geschwindigkeitsverhältnis S charakterisiert:

$$S = \sqrt{\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (3.2)$$

wobei T die Temperatur in einem mit der Geschwindigkeit v mitbewegten Koordinatensystem bezeichnet. Das Geschwindigkeitsverhältnis läßt sich für monoatomare Gase ($f=3$) mit der Halbwertsbreite $\frac{\Delta v}{v_{He}}$ der Geschwindigkeitsverteilung verknüpfen [76]:

$$S = 1,65 \frac{v_{He}}{\Delta v} \quad (3.3)$$

Die Monochromasie des Strahls hängt stark von den Expansionsgrößen, dem Düsendruck p_d und der Düsenöffnung d , ab und steigt im allgemeinen mit $p_d d$. Der Fluß durch die Öffnung wächst mit $p_d d^2$, so daß der Monochromasie technische Grenzen gesetzt sind, wie beispielsweise durch die Pumpgeschwindigkeit.

Kern et al. beobachteten [68], daß ab einem gewissem p_{ad} Kondensationseffekte einsetzen (bedingt durch zu starke Abkühlung des Gases, vgl. Gleichung 3.2), die zur Clusterbildung führen und somit die Monochromasie verschlechtern. Der Monochromasie sind also auch prinzipielle Grenzen gesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine keramische Düse eingesetzt. Die Öffnung wurde mit einem äußerst leistungsstarken Laser in die Keramik gebrannt und ist kleiner als $25\text{ }\mu\text{m}$ im Durchmesser. Keramik hat gegenüber Edelstahl (woraus Düsen üblicherweise gebaut werden) den Vorteil, daß man zu höheren Temperaturen heizen kann. Damit kann laut Gleichung (3.1) die Energie der Strahlteilchen in einem größeren Bereich variiert werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Keramik ist, daß das Material weitgehend inert ist. Zukünftige Anwendungen sehen vor, metallorganische Substanzen zu expandieren. Das birgt bei einer metallischen Düse die Gefahr, daß sich die Metalle am Rand der Düsenöffnung anlagern und diese somit verstopfen.

Für die Geschwindigkeit eines Heliumatoms in einem Düsenstrahl ergibt sich aus (3.1):

$$v_{He} = \sqrt{\frac{5k_B T_D}{m_{He}}} \quad (3.4)$$

Beträgt die Düsentemperatur $T_D = 293\text{ K}$, dann ergibt sich eine mittlere Geschwindigkeit von $v_{He} = 1744,4\text{ }\frac{\text{m}}{\text{s}}$.

Zur experimentellen Bestimmung der Geschwindigkeit werden Flugzeitmessungen herangezogen [73]. Dazu werden mit dem Kreuzkorrelationschopper [74] Flugzeitspektren aufgenommen. Der daraus ermittelte Wert beträgt $v_{He} = 1810,70\text{ }\frac{\text{m}}{\text{s}}$. Dies entspricht einer kinetischen Energie von 66 meV. Dieser gegenüber der theoretischen Betrachtung erhöhte Wert ist darauf zurückzuführen, daß die Theorie von einem idealen Gas ausgeht [75]. Außerdem kann die Düsentemperatur höher als Raumtemperatur sein.

Aus der Breite der Peaks in den Flugzeitspektren wird das Geschwindigkeitsverhältnis S bestimmt. Die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilung beträgt $\frac{\Delta v}{v_{He}} = 12\text{ }\%$. Somit ergibt sich $S = 13.75$. Dieser relativ niedrige Wert ist dadurch bedingt, daß Düsendrücke von nur 2-3 bar verwendet werden. Düsenöffnung und Pumpsystem sind auf einen solch niedrigen Druck abgestimmt, weil die Apparatur dazu ausgelegt ist, mit möglichst vielen verschiedenen Gasen Streu-

experimente durchführen zu können. Auch bei den folgenden Untersuchungen wurden Sauerstoff enthaltende Gasgemische benutzt. Die Gase haben im allgemeinen eine wesentlich höhere Kondensationstemperatur als Helium, so daß schon bei geringfügig höherem Druck mit Clusterbildung [68] zu rechnen ist.

Wie oben bereits erwähnt, kann die Energie bzw. die Geschwindigkeit der Strahlteilchen durch die Temperatur der Düse variiert werden. Eine weitere Variationsmöglichkeit ist die Methode des sogenannten 'beam seeding'. Hierbei werden Gase verschiedenen Molekulargewichts gemischt. Durch Stoßprozesse bei der Expansion gleichen sich die Geschwindigkeiten beider Gassorten an. Vergleicht man die Geschwindigkeit v_1 eines Strahlteilchens der Masse m_1 und f_1 Freiheitsgraden mit der Geschwindigkeit v_{gemisch} eines Strahlteilchens aus einem Gemisch von $(1-R)$ Anteilen der Masse m_1 und f_1 Freiheitsgraden und R Anteilen der Masse m_2 und f_2 Freiheitsgraden, so ergibt sich aus 3.1 die Geschwindigkeit des Gemisches nach

$$v_{\text{gemisch}} = v_1 \sqrt{\frac{(1-R) + R \left(\frac{f_2+2}{f_1+2}\right)}{(1-R) + R \left(\frac{m_2}{m_1}\right)}} \quad (3.5)$$

Für die Adsorptions- und Oxidationsexperimente, die ab Kapitel 5 beschrieben werden, werden Strahlgemische aus Helium und Sauerstoff O_2 mit einem Mischungsverhältnis von 5:1 verwendet. Aus Gleichung (3.5) ergibt sich für dieses Gemisch die Geschwindigkeit $v_{He/O_2} = 0,73v_{He} = 1321,8 \frac{m}{s}$.

Experimentell wird dieses ideale Verhalten nicht erreicht. Wiederum wurden Flugzeitmessungen analog zur Geschwindigkeitsbestimmung beim reinen Heliumstrahl durchgeführt. Es ergaben sich allerdings zwei leicht unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Helium- bzw. Sauerstoffteilchen im Strahlgemisch, und zwar:

$$v_{He} = 1358 \frac{m}{s} \quad \text{und} \quad v_{O_2} = 1287 \frac{m}{s}$$

Dieses Phänomen muß mit der Tatsache zusammenhängen, daß aufgrund des relativ niedrigen Staudrucks von nur 2 bar in der Düse kein vollständiger Geschwindigkeitsausgleich der Strahlteilchen untereinander erreicht wird. Der Druck ist wegen der oben erwähnten Gründe limitiert.

Die kinetische Energie der Sauerstoffmoleküle im Strahlgemisch beträgt $E_{kin} = 260$ meV.

Auch wenn das Strahlgemisch geheizt wird, beobachtet man unterschiedliche Geschwindigkeiten:

$$v_{He} = 2573 \frac{m}{s} \quad \text{und} \quad v_{O_2} = 2125 \frac{m}{s}$$

Daraus ergibt sich im heißen Strahlgemisch für die Sauerstoffmoleküle eine kinetische Energie von $E_{kin} = 720$ meV.

Aus diesen Werten kann eine Düsentemperatur von etwa $T_D = 950$ K abgeschätzt werden.

Eine weitere, für die Interpretation der Oxidationsexperimente wesentliche Frage ist, welchem Druckäquivalent der üblichen 3D-Gasphase die Sauerstoffmoleküle im Strahl entsprechen. Dazu müssen Zählraten und effektive Drücke von üblicher Gasdusche, reinem O_2 -Strahl und He/O_2 -Strahl verglichen werden. Das genaue Verfahren ist in [77] beschrieben. Man erhält Werte von 1.5×10^{-5} mbar, bzw. 5×10^{-6} mbar für die Expansion des Gemischs aus kalter (d.h. Raumtemperatur) bzw. heißer (d.h. 950 K) Düse.

3.3 Probenpräparation

Die MBE gewachsene und mit Silizium dotierte GaAs(100)-Probe wurde durch Ionenbeschuß (Argon⁺-Ionen, 1 keV) und anschließendes Ausheilen gereinigt. Nachdem diese Präparationsschritte mehrmals wiederholt wurden, erhielt man eine nach AES saubere (d.h. mit einer Fremdatomdichte kleiner als etwa $0,5 \times 10^{-3}$ ML), perfekt spiegelnde Oberfläche, die mittels He-Beugung ein reproduzierbares '4x1'-Beugungsspektrum aufwies (vergleiche Kapitel 4). Diese Reinigungsprozedur ist danach oft wiederholt worden, allerdings nicht vor jedem Adsorptionsexperiment, da der Sauerstoff durch einfaches Heizen der Probe auf etwa 500°C komplett entfernt werden konnte (dies wurde ebenfalls mittels AES überprüft).

Die Temperaturen, bei denen der Sauerstoff desorbiert und Defektstellen ausgeheilt werden, liegen sehr dicht bei der Zersetzungstemperatur von GaAs(100). Die

Oberfläche zersetzt sich, wenn in zu kurzer Zeit zu viel Arsen desorbiert. Üblicherweise wird GaAs deshalb in einer Arsenatmosphäre ausgeheilt. Es zeigte sich aber, daß bis zu einem oberen Temperaturlimit von etwa 530°C das Arsen aus dem Volumen schnell genug an die Oberfläche segregiert und die meisten Defekte sich bereits unter diesem Temperaturlimit ausheilen lassen.

3.4 'Überhitzte' Proben

Überschreitet man das Temperaturlimit von 530°C, zersetzen sich die Proben bedingt durch Arsenverarmung. Es bilden sich Galliumtröpfchen, die bis zu mehreren Mikrometern groß werden können. Diese wurden mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop ausgemessen und haben zur Folge, daß die Probe sichtbar matt wird. Die Tröpfchenbildung wurde generell zuerst an den Ecken der Probe beobachtet. Dabei handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang. Die Probe wurde, sobald Bereiche matt wurden, ausgewechselt. In der Praxis geschah das oft bei der ersten Präparation (bedingt durch oben beschriebene Probleme mit der Temperaturmessung) und sonst alle ein bis zwei Monate.

Einige Proben, die matte Bereiche an den Ecken zeigten, im Zentrum aber noch spiegelten, wurden mit dem Raster-Kraftmikroskop (AFM) an Luft näher untersucht. Die weißen Flecke mit den hellen Schatten in Abb. 3.2 (a) sind Galliumtröpfchen einer Probe, die sehr häufig ausgeheilt und oxidiert wurde. Daneben sind mehrere sehr tiefe, fast quadratische Ätzlöcher zu sehen, die eine Kantenlänge von bis zu 2,5 μm aufweisen und damit eine ähnliche Dimension wie die Galliumtröpfchen aufweisen. Die Ätzlöcher sind offensichtlich entlang zweier senkrecht zueinander stehender Achsen orientiert. Parallel zu diesen Achsen ist eine Vielzahl weiterer, deutlich kleinerer Galliumtröpfchen zu erkennen.

Die Ätzlöcher wurden ausschließlich auf Proben gefunden, die mehrmals ausgeheilt und oxidiert wurden. Proben, die keiner Sauerstoffbehandlung ausgesetzt waren, wiesen bei Überhitzung in den matten Bereichen Galliumtröpfchen ähnlicher Größe wie in Abb. 3.2 (a) auf, aber keine Ätzlöcher.

Für die Bilder in Abbildung 3.2 (b) und (c) wurde auf optisch perfekten (bei bis zu 50-facher Vergrößerung des Mikroskops) Regionen einer überhitzten Probe gerastert. Bild (b) zeigt eine Probe, die keiner Sauerstoffbehandlung unterzogen

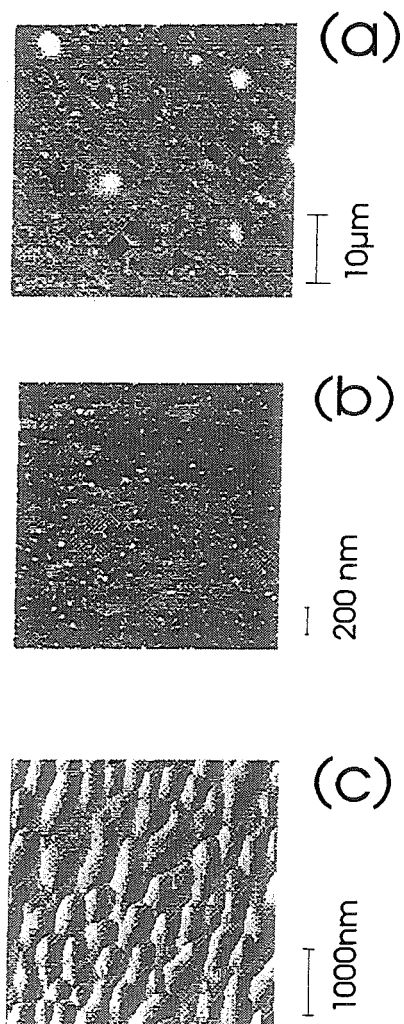


Abbildung 3.2: AFM-Bilder überhitzter Proben. (a) Galliumtröpfchen, (b) mehrmals ausgeheilte Probe, (c) mehrmals ausgeheilte und oxidierte Probe.

wurde. Man erkennt circa fünf aufgedeckte Lagen und in einer Vorzugsrichtung längliche, sehr große Inseln. Die Stufenhöhe beträgt 6 \AA , was Doppelstufen (Höhe 5.8 \AA) entsprechen würde. Das zeigt, daß GaAs(100) auch ohne Arsenkapsel und nach mehreren Wochen an Luft, eine immer noch erstaunlich kleine Rauhigkeit aufweist. Doppelstufen sind hier erstmals beobachtet worden. Für den Mechanismus, der zur Bildung von Doppelstufen führt, liegt keine Erklärung vor.

Eine wesentlich größere Rauhigkeit wird auf Proben beobachtet, die wiederholten Zyklen von Sauerstoffadsorption und -desorption ausgesetzt waren (siehe Abb. 3.2 (c)). Diese Bereiche zeigen Rauigkeiten von 200 \AA in einem Bereich, in dem die Probe in Bild (b) eine Rauigkeit von $18\text{-}30 \text{ \AA}$ aufweist, d.h. mehrfach oxidierte Proben weisen eine etwa 10-mal größere Rauigkeit auf.

Kapitel 4

Rekonstruktionen von GaAs(100)

4.1 Galliumreiche Rekonstruktion

4.1.1 Präparation

Mittels der in Kapitel 3.3 beschriebenen Präparation erhält man eine galliumreiche Oberfläche [36]. Durch Tempern der Probe können verschiedene Rekonstruktionen erzeugt werden. Um diesen Sachverhalt systematisch zu untersuchen, wurde die Probe verschiedenen Heiz- und Abkühlzyklen ausgesetzt, wobei die spekulare He-Intensität in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wurde. Dazu wurde eine Strahlgeometrie von $\theta_i = \theta_f = 70^\circ$ gewählt. Das Ergebnis in $[110]$ -Richtung ist in Abb. 4.1 dargestellt. Tempert man die Probe bis zu Temperaturen von 350°C , beobachtet man eine Debye-Waller bedingte Signalabnahme. Heizt man die Probe weiter bis auf Temperaturen von 530°C , erhält man mit Heliumbeugung ein '4x1'-Beugungsmuster, siehe Abb. 4.2. Kühlt man anschließend mit einer Rate von $0,3^\circ\text{C/s}$ bis auf 450°C ab und verweilt bei dieser Temperatur ca. 2000 s, beobachtet man eine drastische Abnahme der spekularen Heliumintensität, ein sicheres Anzeichen für eine Strukturänderung. He-Beugungsprofile nach derartiger Präparation zeigen eine '6x6'-Periodizität, siehe Abb. 4.2. Weiteres Abkühlen oder erneutes Heizen ändert die Struktur nicht. Erst bei über 500°C steigt das Heliumsignal erneut an, und das '4x1'-Beugungsbild wird wieder beobachtet.

Kühlt man die Probe direkt von 530°C ab, ohne längere Zeit bei 450°C zu verharren, sieht man, daß die '4x1'-Struktur 'einfrieren' kann. Ein Vergleich von

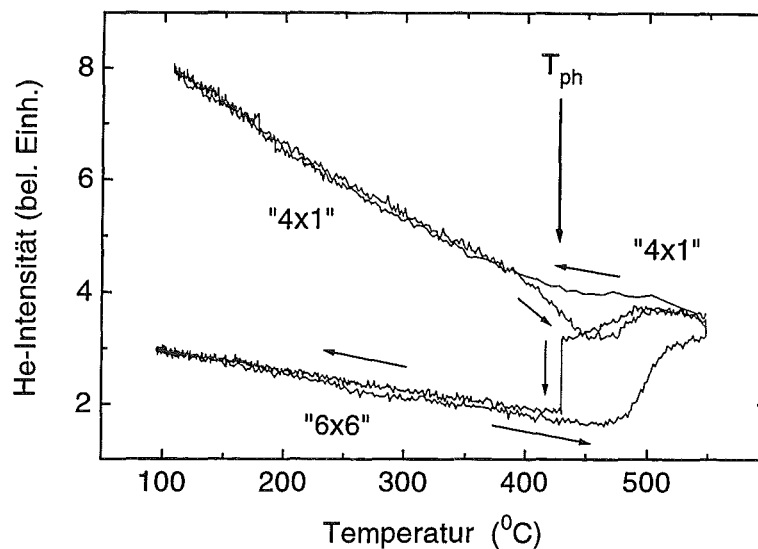


Abbildung 4.1: Phasenübergang zwischen der '4x1'- und 6x6-Struktur. Spekulare He-Intensität in [110]-Richtung

Abkühl- und Heizmessungen (siehe Abb. 4.1) zeigt, daß diese Phase bei Temperaturen unterhalb von 350°C stabil ist. Das bedeutet, daß der Phasenübergang hin zur '6x6'-Phase sehr langsam vollzogen wird.

Oberhalb von 350°C weichen Abkühl- und Heizkurve voneinander ab. Das ist ein Anzeichen für das Einsetzen des Phasenüberganges, wobei aber die Heizrate mit 0,3°C/s offensichtlich zu schnell ist, um eine gut ausgeprägte '6x6'-Struktur zu erhalten.

Durch unterschiedliche Heiz- und Kühlzyklen können beide Rekonstruktionen reproduzierbar erzeugt werden. Unter der Voraussetzung, daß Arsen nur sehr langsam an die Oberfläche segregiert, kann geschlossen werden, daß das As/Ga-Konzentrationsverhältnis für beide Phasen zumindest annähernd gleich sein muß. Kinetische Aspekte müssen also bei der Bildung und Stabilisierung der Rekonstruktionen sowie beim Phasenübergang eine Rolle spielen.

Die He-Beugungsprofile der galliumreichen Oberflächen zeigen also entweder eine '4x1'- oder eine '6x6'-Periodizität (Abbildung 4.2).

Im folgenden soll die Debye-Waller bedingte Signalabnahme bei Proben Temperaturen von unter 350°C betrachtet werden. Nach den Gleichungen 2.5 und 2.6 wird ein Wert für die Potentialtiefe D benötigt, um die effektive Oberflächen-Debye-

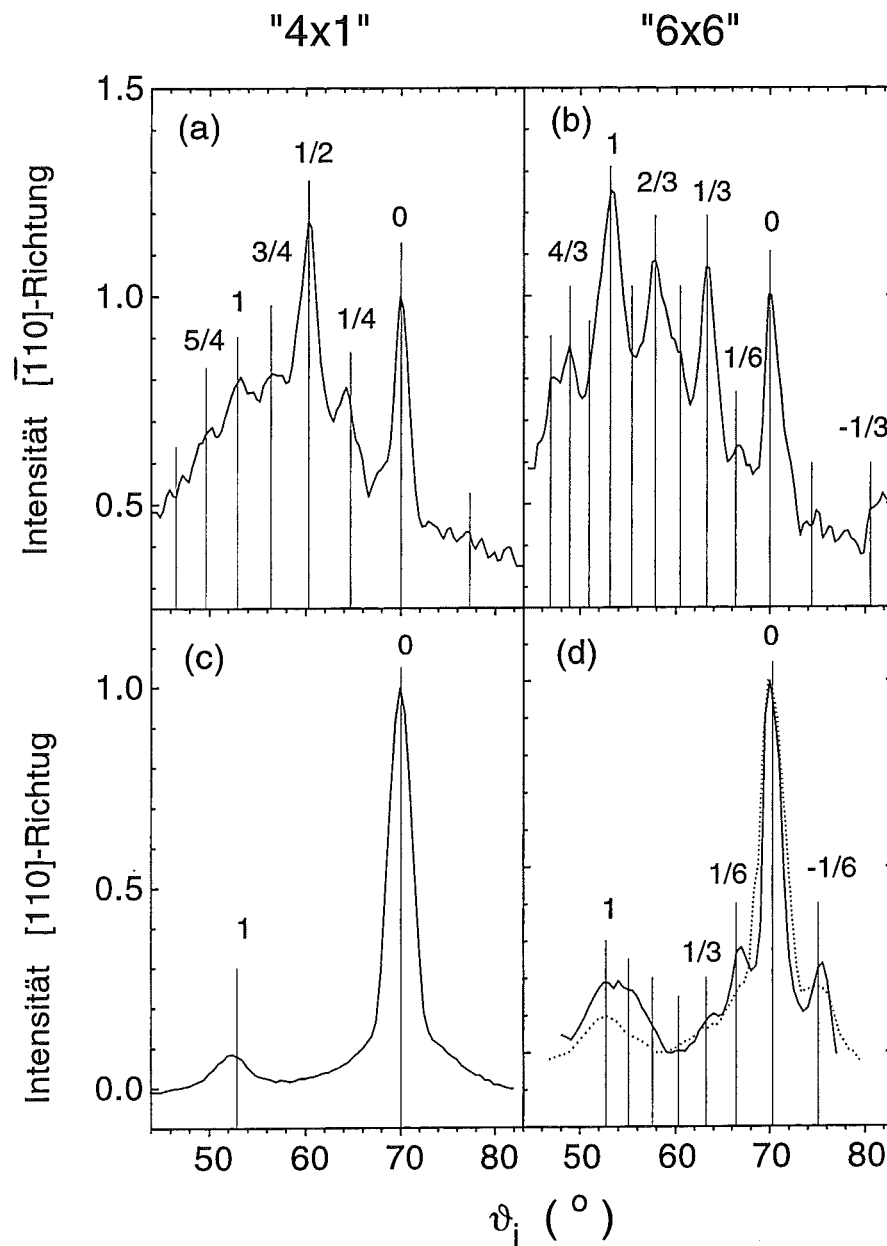


Abbildung 4.2: **He-Beugungsprofil der GaAs(100)-Oberfläche.** Aufgenommen in $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung mit $\vartheta_f = 70^\circ$. Wie im Text erläutert konnte manchmal die '6x6'-Struktur nicht ideal präpariert werden. Die Profil in $[110]$ -Richtung sahen typischerweise aus wie die gepunktete Kurve.

Temperatur zu bestimmen. Dieser Wert liegt für das He-GaAs(100)-Wechselwirkungspotential nicht vor. Dagegen sind Potentialtiefen D für einige dichtgepackte Metalloberflächen bekannt. Die Werte für D sind etwa $7,5 \pm 1,0$ meV und zwar unabhängig vom Material und von der Orientierung [65, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84]. Nimmt man diesen Wert an, ergibt sich für die (6x6)-Struktur eine Debye-Temperatur von $\Theta_{eff} = 265 \pm 5^\circ\text{C}$ und für die (4x1)-Struktur ein Wert von $\Theta_{eff} = 261 \pm 5^\circ\text{C}$. Dieser Wert ist im Vergleich zu den 350 K [85], die für das Festkörpervolumen bestimmt wurden, realistisch, weil im allgemeinen beobachtet wird, daß die Debyetemperatur der Oberfläche niedriger ist als die des Volumens. Bedingt durch geringere Anzahl nächster Nachbarn an der Oberfläche, haben die Atome niedrigere Eigenfrequenzen und höhere Schwingungsamplituden [88].

Wie im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben wird, haben die beiden Rekonstruktionen zwar ein ähnliches As/Ga-Konzentrationsverhältnis, die Atome sind aber für beide Strukturen deutlich unterschiedlich positioniert, so daß für den Strahl einmal Arsen wesentlich besser sichtbar ist, das andere Mal Gallium. Trotzdem zeigt sich ein im Rahmen der Fehlergrenzen gleiches Debye-Waller-Verhalten.

4.1.2 Struktur

Im folgenden Abschnitt sollen die beiden Strukturen identifiziert werden. Dazu wurden LEED-Bilder dieser Strukturen aufgenommen und diese mit aus der Literatur bekannten verglichen. Für beide Strukturen werden Modelle entworfen.

Abb. 4.2 zeigt He-Beugungsprofile beider Rekonstruktionen, aufgenommen in [110]- und $[\bar{1}10]$ -Richtung, jeweils bei Raumtemperatur. In den Messungen war der Ausfallswinkel $\vartheta_f = 70^\circ$, der Einfallswinkel wurde variiert. Die Breite der einzelnen Peaks in den Beugungsprofilen ist wegen der Energieverbreiterung des Strahls nicht konstant. In Abb. 4.2 (a) und (b) beträgt sie 1° für den spekularen Peak und $1,6^\circ$ für den Peak erster Ordnung. In allen anderen Beugungsprofilen, einschließlich Abb. 4.2 (c) und (d), weisen die Peaks etwa eine Breite von 2 bis $2,5^\circ$ auf. Die Beugungsprofile in Abb. 4.2 sind jeweils auf die Höhe des Spekularen normiert. Bemerkt werden muß deshalb, daß die spekulare Intensität der '4x1'-Phase in [110]-Richtung ca. 2,5 bis 3 mal größer ist als die Intensität der anderen spekularen Peaks.

Die '4x1'-Beugungsprofile konnten im Gegensatz zu denen der '6x6'-Struktur

leicht reproduziert werden. Trotz extrem langen Temperns war es manchmal nicht möglich, ein ideales '6x6'-Beugungsprofil zu bekommen. Das Profil sah dann typischerweise aus wie die in Abb. 4.2 gepunktet dargestellte Kurve. In [110]-Richtung zeigten sich dann neben dem Spekularen und dem Peak erster Ordnung nur noch schwache (0,-1/6)- und (0,1/6)-Peaks.

Die LEED-Untersuchungen sind in Abb. 4.3 dargestellt. Wurden die Strukturen nicht sorgfältig genug präpariert, ergab sich meistens ein (4x6)-Beugungsmuster (Abb. 4.3 (a)). Die sorgfältig präparierten und mittels Heliumbeugung ermittelten '4x1'- und '6x6'-Strukturen zeigten mit LEED aus der Literatur [24] bekannte c(8x2)- und (1x6)-Muster. Letzteres wies sogenannte 1/6nY-Streifen auf, die ebenfalls aus [24] bekannt sind. Die Bilder sind in Abb. 4.3 (b) und (c) dargestellt. Es sei auf einen sehr markanten Unterschied in den Untersuchungen hingewiesen: LEED scheint wesentlich empfindlicher auf die 6er-Periodizität in [110]-Richtung zu sein, während He-Beugung in $[\bar{1}10]$ -Richtung sensibler ist.

Kürzlich schlugen Skala et al. [19] ein Strukturmodell für eine mit STM gesehene c(8x2)-Rekonstruktion vor (siehe Abb. 4.4 (a)). Mit diesem Strukturvorschlag können die He-'4x1'-Beugungsprofile qualitativ erklärt werden. Nach diesem Modell ist die Oberfläche in [110]-Richtung nur schwach korrigiert und dies hauptsächlich mit einfacher Periodizität. Die Anordnung der Galliumdimere (die sich unterhalb der As-Dimere befinden) bedingt jedoch eine Einheitszelle der doppelten Größe in diese Richtung. Diese Korrigation ist allerdings zu gering, um darauf mit He-Beugung sensitiv zu sein (zumindest mit dem benutzten Gerät).

In $[\bar{1}10]$ -Richtung ist die Oberfläche stark korrigiert, so daß man starke Streuung in Peaks rationaler Ordnung erwartet. In der Tat wird dieses beobachtet. Durch den großen Gesamtstreuwinkel ist weiterhin zu erwarten, daß sich die Streuung hauptsächlich an den Arsendimerreihen vollzieht. Die tiefer liegenden Galliumdimere werden bei derartiger Streugeometrie abgeschirmt. Die im Modell alle vier Atomabstände vorgeschlagenen Arsendimerreihen stimmen mit der mit He-Beugung beobachteten starken Korrigation mit vierfacher Periodizität überein.

Um dem allgemeinen Sprachgebrauch zu entsprechen werden Strukturen die eine '4x1'-Struktur aufweisen von nun an als c(8x2)-Rekonstruktion bezeichnet.

Erwähnenswert ist aber, daß die '4x1'-Beugungsprofile mit ähnlicher Argumentation auch anhand eines Strukturvorschlag von Biegelsen [18] (Abb. 4.4 (b))

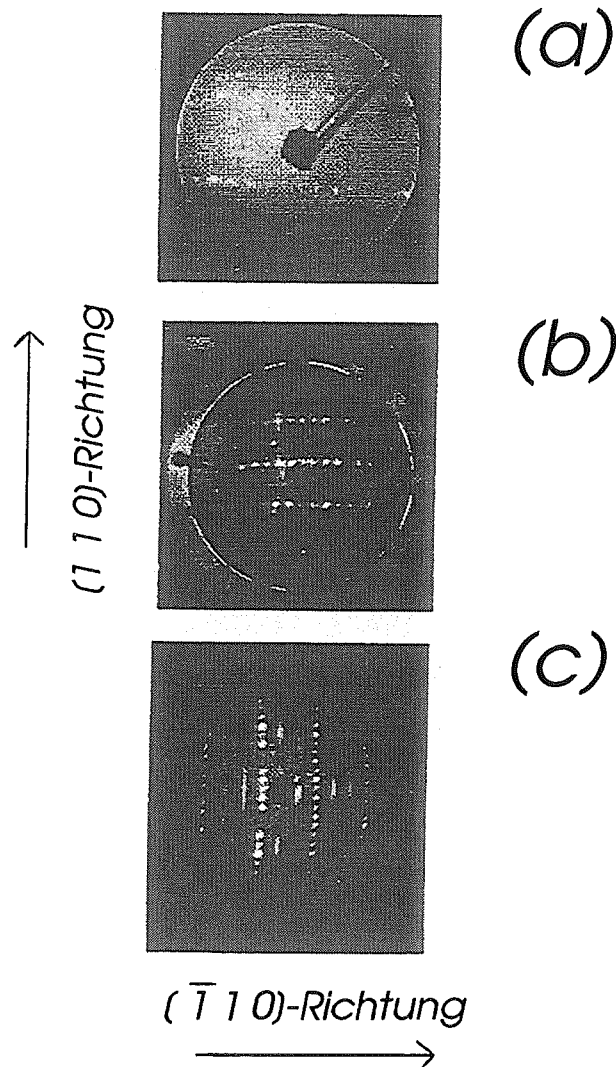


Abbildung 4.3: **LEED-Bilder.** (a) Die nicht sorgfältig präparierte Probe zeigt eine (4×6) -Struktur. (b) Die sorgfältig präparierte '4x1'- zeigt eine $c(8 \times 2)$ -Struktur. (c) Die sorgfältig präparierte '6x6'- zeigt eine (1×6) -Struktur mit $1/6nY$ -Streifen.

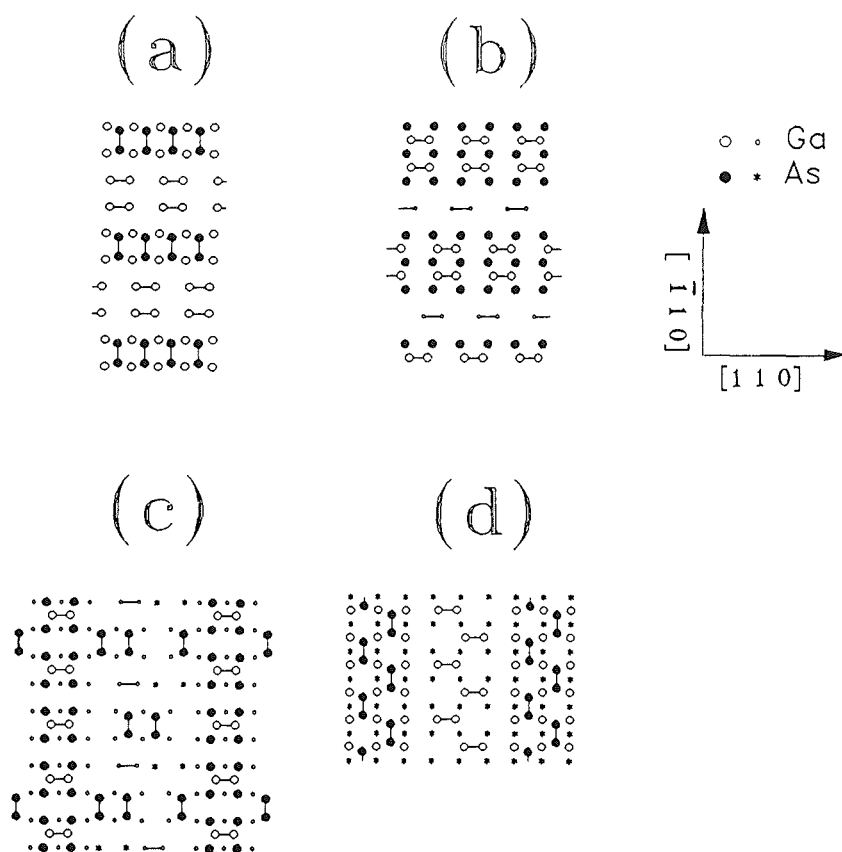


Abbildung 4.4: **Strukturvorschläge.** (a) Kugelmodell von Skala et al. für die $c(8 \times 2)$ -Struktur, (b) Kugelmodell von Biegelsen et al. für die $c(8 \times 2)$, (c) Vorschlag für die (6×6) -Rekonstruktion, (d) Vorschlag von Biegelsen et al. für eine mit STM beobachtete (2×6) -Struktur

beschrieben werden können. Im folgenden werden aber noch diverse Adsorptionsmessungen auf derartig präparierten Proben durchgeführt, deren Interpretation Rückschlüsse auf die Struktur zulassen und den Vorschlag von Skala et al. eindeutig favorisieren.

Der Aufbau der '6x6'-Rekonstruktion ist verglichen mit der $c(8 \times 2)$ -Struktur wesentlich komplizierter. Biegelsen et al. [18] beobachteten mit STM, daß diese Rekonstruktion entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung orientierte, äquidistante Reihen ausbildet. Diese Reihen weisen eine (2×6) -Periodizität auf [19, 18], ein Kugelmodell dieses Strukturvorschlages ist in Abbildung 4.4 (d) dargestellt.

Mit diesem Vorschlag bleiben allerdings viele Fragen offen: Das LEED-Bild kann

nicht erklärt werden. Die STM-Bilder selbst weisen eine im Strukturvorschlag suggerierte regelmäßige 'Zick-Zack'-Struktur nur selten auf. Außerdem deuten die STM-Bilder darauf hin, daß es sich um Galliumatome auf den Reihen handelt, denn die Positionen der Täler bleiben unverändert, unabhängig davon ob aus besetzten oder aus unbesetzten Zuständen getunnelt wird [18, 19]. Außerdem können mit diesem Modell die He-Beugungsprofile nicht erklärt werden. Die Korugation in $[110]$ -Richtung sollte verstärkt Streuung in Peaks rationaler Ordnung bewirken, beobachtet werden aber nur geringe Intensitäten. In $[\bar{1}10]$ -Richtung sind die Arsenreihen nur wenig korrigiert, wogegen die Täler eine zweifache Periodizität aufweisen. Man würde deshalb weniger Streuung in Peaks rationaler Ordnung als im Fall der $[110]$ -Richtung erwarten, der intensitätsstärkste Peak sollte der Halbzahlige sein. Beobachtet wird, daß die Intensität der rationalen Peaks größer als in $[\bar{1}10]$ -Richtung und diese hauptsächlich in Peaks der Ordnung $n/3$ enthalten ist.

Die Struktur aus Abb. 4.4 (d) kann aber mit den Helium-Daten kompatibler gemacht werden. Dazu muß sie derart geändert werden, daß erstens Peaks rationaler Ordnung in die $[110]$ -Richtung unterdrückt werden und zweitens die Struktur deutlicher durch die sechs- bzw. dreifache Periodizität geprägt wird. Dies kann dadurch erreicht werden, daß die Arsenreihen mit einzelnen Galliumdimeren mit einer zweifachen Periodizität in $[\bar{1}10]$ -Richtung belegt sind (siehe Abb. 4.4 (c)). Durch die Ga-Dimere werden die Reihen in $[\bar{1}10]$ -Richtung stark korrigiert, was Anlaß zu verstärkter 'out of plane'-Streuung in $[110]$ -Richtung gibt. Somit wird die Gesamtintensität in die $[110]$ -Richtung klein, wie experimentell beobachtet, und der Beitrag der Reihen zur Streuung in Peaks rationaler Ordnung wird geringer. Außerdem sind die STM-Bilder, bei denen aus besetzten und unbesetzten Zuständen getunnelt wird, besser zu verstehen.

LEED-Messungen [24] zeigen, daß die $(nx6)$ -Strukturen in einem relativ großen Bereich des As/Ga-Konzentrationsverhältnisses stabil sind. Das deutet darauf hin, daß der vorgeschlagene Aufbau der Reihen relativ stabil ist. Dieser Aufbau der Reihen ist in bezug auf Ladungsneutralitätsbetrachtungen besonders stabil, wenn die Reihen durch Arsendimerreihen mit einer 6-fachen Periodizität in $[\bar{1}10]$ -Richtung verbunden werden. Zusätzliche Arsendimere könnten dann in der Mitte der Einheitszelle angebracht werden, um das As/Ga-Verhältnis dem der $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion anzupassen. Damit führt die Annahme von Ga-terminierten Rei-

hen entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung direkt (ohne jede weitere Annahme) zu der 6-fachen Periodizität in diese Richtung. Außerdem zeigt sich, daß Ladungsneutralitätsbetrachtungen durch 'einfache' Talstrukturen nicht erfüllt werden können. Somit stabilisiert sich die Struktur durch Defektstellen, wie Galliumleerstellen und/oder fehlende Dimere in den Arsenreihen in $[110]$ -Richtung. Abb. 4.4(c) zeigt eine mögliche Struktur. Diese Struktur hat das gleiche As/Ga-Verhältnis wie die $c(8 \times 2)$ -Struktur. Dennoch sind auch andere Strukturen möglich, die keine Dimerleerstellen aufweisen und in denen sich die Arsendimere direkt neben den Galliumdimerreihen befinden. Die Defektstellen in der vorgeschlagenen Struktur können natürlich in der Einheitszelle völlig verschieden positioniert sein. Außerdem könnten benachbarte Reihen variablen Abstand voneinander einnehmen (was auf STM-Bildern auch zu beobachten ist). Die Struktur weist also einen hohen Grad der Unordnung auf, was an den Streifen im LEED-Bild ebenfalls zu erkennen ist.

Eine detaillierte Erklärung der He-Beugungsprofile für die vorgeschlagene Struktur ist recht spekulativ. Die Talstruktur weist in bezug auf die Arsendimere eine 6-fache Periodizität und in bezug auf die Arsendimere in der Mitte der Einheitszelle eine 3-fache Periodizität in $[\bar{1}10]$ -Richtung auf. Die zweifach periodische Korugation der Galliumdimerreihen könnte so groß sein, daß sie auch zur Beugung in $3/2$ - und $5/2$ -Ordnung beiträgt, was den Beitrag zur halbzahligen Ordnung verkleinert. In $[110]$ -Richtung sind die Arsendimerreihen der für die Heliumbeugung sichtbare Bereich, der den größten Beitrag zum Beugungssignal liefern wird. Außerdem sind diese Reihen flach, so daß sie hauptsächlich zur Beugung nullter Ordnung beitragen. Die galliumterminierten Bereiche im Zentrum der Einheitszelle werden sowohl zur Beugung nullter, als auch rationaler Ordnung beitragen, aber eher nebensächlich, weil die Struktur dort Defektstellen aufweist und weil der Bereich partiell von Galliumreihen abgeschirmt ist.

Die spekulative He-Streuung in die $[110]$ -Richtung ist sehr empfindlich auf den Phasenübergang von der $c(8 \times 2)$ - zur (6×6) -Rekonstruktion. Die Galliumdimere auf den Reihen bewirken durch 'out of plane'-Streuung eine große Signalabnahme, so daß sich bereits eine geringe Anzahl dieser Dimere im Signal bemerkbar machen sollte. Dadurch wird auch klar, warum dieser Phasenübergang mit LEED nicht immer gefunden wird. Ein anderer Grund ist, daß sich der Übergang zur (6×6) -Rekonstruktion äußerst langsam vollzieht.

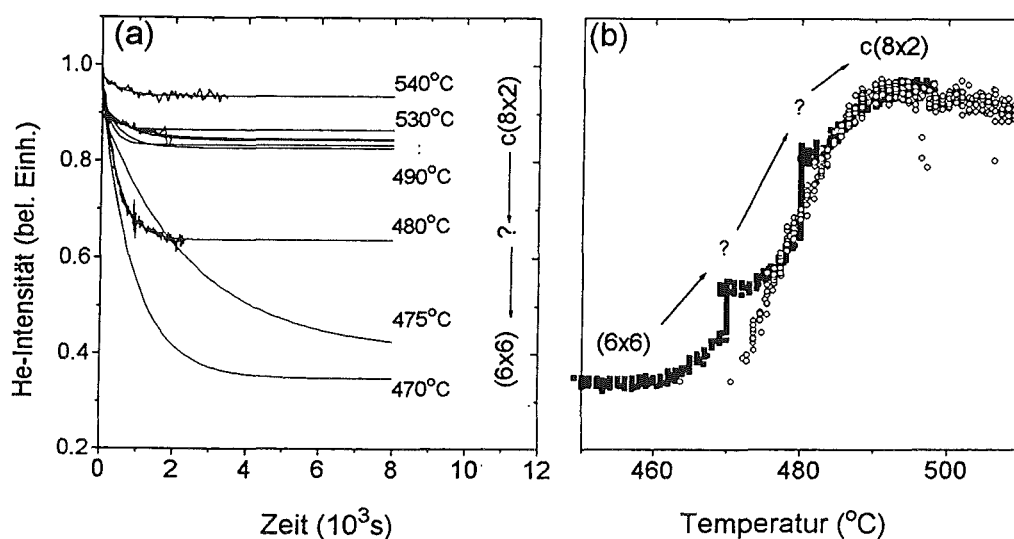


Abbildung 4.5: **Phasenübergänge.** (a) $c(8 \times 2)$ - zur (6×6) -rekonstruierten Fläche; (b) (6×6) - zur $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche, Heizrate in (b) $0,3 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$; nähere Erläuterungen siehe Text

4.1.3 Der Phasenübergang

Die Ausbildung der jeweiligen Struktur scheint sehr empfindlich vom Zustand der Probe abzuhängen. Arsendesorption von galliumreichem GaAs(100) wird ab Temperaturen von 520°C beobachtet. Bis zu Temperaturen von 530°C wird es aber ausreichend schnell aus dem Volumen nachgeliefert. Genau dieser Effekt schränkt die Reproduzierbarkeit von Details in den Messungen ein, gerade weil Probleme mit der Temperaturbestimmung bestanden (vergleiche Kapitel 3). Im folgenden Abschnitt werden nur Effekte diskutiert, die reproduzierbar waren. Auf die Diskussion von Details in den Messungen wird verzichtet. Prinzipiell verliefen die Experimente ähnlich zu denen in Abb. 4.1. Die spekulare He-Intensität wurde in Abhängigkeit der Probertemperatur gemessen, wobei die Heizraten aber erheblich variiert wurden.

Übergang von der $c(8 \times 2)$ - zur (6×6) -Rekonstruktion:

Die $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion wird bei Temperaturen von 530°C präpariert. Dann wird, wie in Abb. 4.1 dargestellt, bis zu bestimmten Temperaturen T_{ph} abgekühlt

und bei T_{ph} die Entwicklung der spekularen He-Intensität gegen die Zeit verfolgt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.5 (a) dargestellt. Man beobachtet für alle T_{ph} eine Signalabnahme. Für $T_{ph} > 475^\circ\text{C}$ erreicht diese Abnahme recht schnell ein temperaturabhängiges Sättigungsniveau. Es bilden sich nicht näher untersuchte Zwischenstrukturen aus. Für $T_{ph} < 475^\circ\text{C}$ wird die Abnahme signifikant größer und langsamer. Das Signal kommt in diesem Fall bei etwa $\frac{I}{I_0} = 0,35$ zur Sättigung. Genau dann hat sich die (6x6)-Rekonstruktion ausgebildet. Dies passiert für $T_{ph} \sim 420^\circ\text{C}$ am schnellsten (Zeitkonstante etwa 1000 s).

Der Phasenübergang in diese Richtung zeichnet sich dadurch aus, daß er sich selbstständig, äußerst langsam und nur in einem schmalen Temperaturbereich vollzieht.

Übergang von der (6x6)- zur c(8x2)-Rekonstruktion:

Die (6x6)-Struktur wird wie in Abb. 4.1 angegeben präpariert. Danach wird von der Präparationstemperatur T_{ph} ausgehend mit variabler Heizrate getempert. Es wird ein charakteristischer Signalanstieg beobachtet, ähnlich dem in Abb. 4.1, der bei 530°C zur Sättigung kommt und anzeigt, daß sich die c(8x2)-Struktur ausgebildet hat. Das Ergebnis einer Messung mit äußerst langsamer Heizrate ist in Abb. 4.5 (b) dargestellt. Ein Signalanstieg und damit der Phasenübergang in diese Richtung vollzieht sich unabhängig von der Heizrate, startet aber für niedrige Heizraten bei kleineren Temperaturen (10°C): Bei der kontinuierlichen Messung in Abb. 4.5 (b) (Kreise) wurde bis zu einem merklichen Signalanstieg mit einer Heizrate von $0,3 \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}$, erst danach wurde mit einem Wert von $0,3 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ geheizt.

Außerdem findet der Übergang in einem wesentlich größeren Temperaturbereich statt, etwa von 460 bis 495°C . Tempern ist im Gegensatz zum oben betrachteten Übergang notwendig. Hält man die Temperatur in diesem Bereich konstant, stoppt auch der Übergang. Bei derartigen Experimenten wird ein interessanter Überhitzungseffekt beobachtet (siehe Abb. 4.5 (b)). Das Signal steigt nach dem Unterbrechen des Temperns noch ein wenig an, bevor es in Sättigung geht (wobei sich noch keine reine c(8x2)-Struktur ausgebildet hat). Setzt man das Tempern fort, sind etwa $4 \pm 1^\circ\text{C}$ nötig, bis ein weiterer Signalanstieg zu verzeichnen ist.

Der Übergang in diese Richtung läuft also schneller, in einem größeren Temperaturbereich und nicht selbstständig ab. Außerdem wird ein Überhitzungseffekt beobachtet.

Die Phasenübergänge in beide Richtungen weisen völlig unterschiedliche Charakteristiken auf. Es bilden sich, ebenfalls in beide Richtungen, unterschiedliche Zwischenstrukturen aus (die aber wegen des relativ bescheidenen Auflösungsvermögens der Apparatur nicht näher untersucht wurden). Der Temperaturbereich, in dem sich die Phasenumwandlung vollzieht, ist beim Übergang von der $c(8 \times 2)$ - in die (6×6) -Rekonstruktion signifikant kleiner ($\Delta T \sim 10^\circ \text{C}$), wohingegen im umgekehrten Fall $\Delta T \sim 35^\circ \text{C}$ beobachtet wird. Es scheint sich also um völlig verschiedene Prozesse zu handeln.

Qualitativ ist das mit Hilfe der Strukturvorschläge (vergleiche Abb. 4.4 (a) und (c)) einzusehen. Die Strukturen unterscheiden sich erheblich voneinander. Um einen Übergang zwischen den Rekonstruktionen zu erzielen, muß ein massiver Materialtransport (Ablösen von Adatomen oder -Dimeren aus einer Struktur, Diffusion und Anlagerung an anderen Plätzen) stattfinden. Das Herauslösen von Adatomen oder -Dimeren aus dem wohlgeordneten Atomverband der $c(8 \times 2)$ -Struktur scheint mit einer wesentlich größeren Aktivierungsbarriere verbunden zu sein als bei der (6×6) -Struktur, die selbst Leer- oder Defektstellen aufweist [86]. Damit ist zu verstehen, daß die Beweglichkeit auf der (6×6) -rekonstruierten Fläche und somit ein Materialtransport zu einer $c(8 \times 2)$ geordneten Fläche schneller ablaufen kann als im umgekehrten Fall. Außerdem weist Arsen eine wesentlich höhere Mobilität auf als Gallium (dieser Aspekt wird in den Kapiteln 5-7 noch ausführlich beleuchtet).

Das bedeutet, bei verschiedenen Probertemperaturen liegen abhängig davon, welche Struktur vorher ausgebildet war, unterschiedlich mobile Adatome (od.-dimere) vor. Somit kann die Ausbildung kinetisch stabilisierter und vor allem in die zwei Richtungen unterschiedlicher Zwischenstrukturen verstanden werden.

Der beobachtete Überhitzungseffekt könnte mit einer Aktivierungsbarriere für die Keimbildung der $c(8 \times 2)$ -Struktur zusammenhängen. Das könnte bedeuten, daß die Bildung von Reihen, wie sie für die Ausbildung der von Skala et al. [19] vorgeschlagenen $c(8 \times 2)$ -Struktur nötig ist, energetisch mehr gehemmt ist als das Auffüllen oder Kompletieren einer solchen Reihe.

4.2 Rekonstruktionen bei variablem As/Ga-Verhältnis

Wie in Kapitel 2 bereits erwähnt, hängt das Rekonstruktionsverhalten der GaAs(100)-Fläche empfindlich vom Arsen/Gallium-Konzentrationsverhältnis in den obersten Lagen ab. Im folgenden werden Experimente beschrieben, bei denen die galliumreiche Rekonstruktion präpariert und anschließend mit Arsen bedampft wurde. Danach wurde die Probe bis auf Temperaturen oberhalb der Arsendesorptionstemperatur geheizt. Das bedeutet, daß sowohl bei der Adsorption als auch bei der Desorption das Konzentrationsverhältnis variiert. Die entstehenden Strukturen wurden mittels LEED und He-Beugung, die Adsorption und das Tempern selbst wurden mit spekularer He-Streuung beobachtet.

4.2.1 Arsenadsorption

In einem Quarzglaskolben wird Arsen erhitzt. Es wird eine Arsenatmosphäre mit einem As-Partialdruck von 6×10^{-7} mbar erzeugt (Ionisationsmanometer nicht korrigiert für As_4). Vor dem Kolben befindet sich kein Verschuß, so daß während der Adsorptionsexperimente die Aufdampftrate nicht konstant war. Deshalb wurde neben der spekularen He-Intensität in Abhängigkeit der Aufdampfzeit der Arsenpartialdruck, ebenfalls in Abhängigkeit der Zeit, aufgenommen. Die He-Adsorptionskurve konnte somit mit dem Integral der Partialdruckkurve (was einer Begasung entspricht) parametrisiert werden. Das Ergebnis einer solchen Kurve, aufgenommen auf einer $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Probe, ist in Abb. 4.6 dargestellt.

Man beobachtet (mit Ausnahme des Signalanstiegs bei kleiner Begasung für die $[\bar{1}10]$ -Richtung) eine Abnahme der spekularen He-Intensität. Dieser Effekt wurde auch schon bei Adsorptionsexperimenten auf dichtgepackten Metalloberflächen beobachtet [6]. Die Signalabnahme wird dort durch die Zunahme der diffusen Streuung infolge von immer mehr adsorbierenden diffusen Streuzentren interpretiert. Eine ähnliche Interpretation kann auch hier angewendet werden.

In $[110]$ -Richtung werden also bei der Adsorption fortwährend diffuse Streuzentren auf der Probe aufgebracht, was eine kontinuierliche Signalabnahme zur Folge hat, bis ein Sättigungswert erreicht ist. Die Kurven sind für den Grenzfall höherer Bedeckungen normiert, die Kurvenverläufe werden in diesem Fall für die zwei

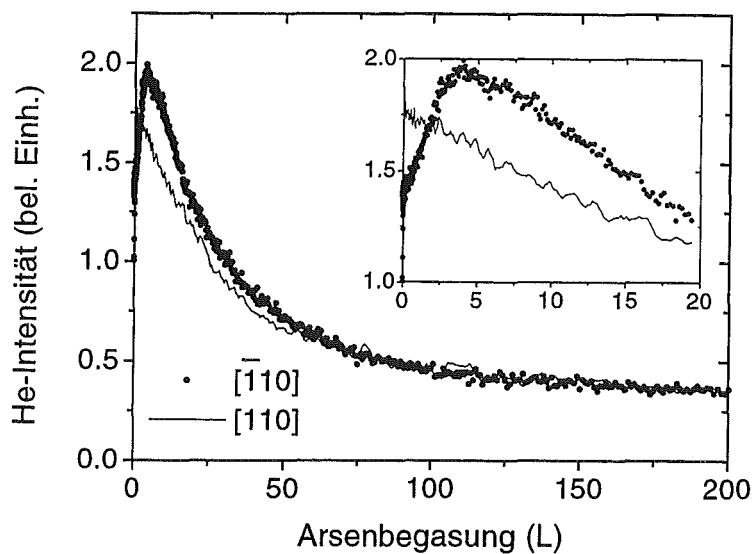


Abbildung 4.6: **Arsenadsorption.** Arsen wurde auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche adsorbiert. Die Kurven sind mit spekularer He-Streuung in $[\bar{1}10]$ -Richtung und in $[110]$ -Richtung aufgenommen.

Richtungen ähnlich. He-Beugungsprofile derartig bedeckter Proben zeigen keine Struktur, LEED-Bilder ebenfalls nicht. Es kann davon ausgegangen werden, einen mehrere Atomlagen dicken Arsenfilm aufgebracht zu haben (in der Praxis spricht man von einer Arsenkapsel, die auch als Kontaminationsschutz benutzt werden kann).

In der Anfangsphase der Adsorption dagegen weichen die Kurvenverläufe voneinander ab. In $[\bar{1}10]$ -Richtung scheint sich erst eine Ordnung auszubilden, bevor die kontinuierliche Signalabnahme erfolgt. Im einfachsten Modell kann das Szenario folgendermaßen erklärt werden:

Das Arsen wird auf der adsorbatfreien Fläche zuerst auf den galliumterminierten Bereichen der Probe adsorbieren. Folgt man dem Strukturvorschlag von Skala et al. [19], Abbildung 4.4 (a), sind das genau die tieferliegenden Bereiche zwischen den Arsendimerketten. Ein solcher Adsorptionsplatz bewirkt in $[\bar{1}10]$ -Richtung eine Abnahme der Korrugation, die Fläche wird in diese Richtung effektiv glatter und somit steigt das He-Signal an.

Schon bevor die galliumterminierten Adsorptionsplätze gefüllt sind (was einer Bedeckung von 0,5 ML entsprechen würde), wird auch in $[\bar{1}10]$ -Richtung eine Signalabnahme stattfinden, weil eine völlig mit Arsen belegte Fläche nicht stabil

ist und deshalb mit zunehmender Bedeckung Unordnung induziert wird. Somit erhält man eine Abschätzung für die maximale Bedeckung anhand des Maximums der Begasungskurve.

In [110]-Richtung (entlang der Arsendimerketten) verursachen derart plazierte Adsorbate eine kontinuierliche Signalabnahme. Das ist so zu verstehen: Zur spekularen Intensität tragen im adsorbatfreien Fall entlang dieser Richtung die Arsenketten und die galliumterminierten Täler bei. Der Beitrag der Täler wird durch das Aufbringen von diffus streuenden Adsorbaten kleiner. Zudem wird Unordnung induziert, da eine vollständig mit Arsen bedeckte Fläche nicht stabil ist (siehe oben). Aus dem gleichen Grund werden schon bevor die Täler gefüllt sind, höhere Lagen besetzt. Folglich wird in diese Richtung eine kontinuierliche Signalabnahme beobachtet.

Derart einfach sind die Adsorptionsmessungen mit dem Strukturvorschlag für die $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion von Biegelsen [18], Abb. 4.4, nicht zu erklären. Bei diesem Strukturvorschlag, der sehr breite Ketten mit schmalen Tälern aufweist, müßte Arsen von Anfang an auf den Ketten adsorbieren. In beide Richtungen sollte dann eine Signalabnahme beobachtet werden.

Selbst wenn Arsen nur in den schmalen Tälern adsorbiert, wird die Probe nicht signifikant 'glatter', denn die schwach korrigierten Bereiche sind schon recht groß. Ähnlich widersprüchlich sind auch Sauerstoffadsorptionsmessungen im nächsten Kapitel, wenn sie mit dem Strukturvorschlag von Biegelsen erklärt werden sollen.

4.2.2 Tempern arsenbedeckter Proben

In der Literatur wird Arsendesorption ab Temperaturen von 300°C beobachtet. Tempern einer mit Arsen gekapselten Probe sollte somit ein abnehmendes As/Ga-Konzentrationsverhältnis zur Folge haben. Daraus wiederum sollten nach Kapitel 2 verschiedene Rekonstruktionen resultieren. Diese wurden hier mit LEED und He-Beugung untersucht.

Die spekulare He-Intensität wurde in Abhängigkeit der Probertemperatur gemessen. Das Ergebnis sowohl in [110]- als auch in $[\bar{1}10]$ -Richtung ist in Abb. 4.7 dargestellt. Für beide Signale wird keine Ähnlichkeit mit dem Debye-Waller-Verhalten gefunden. Bis zu Temperaturen von 180°C beobachtet man keine Signaländerung. Danach ist für beide Signale ein sehr breiter Peak zu erkennen, der sein

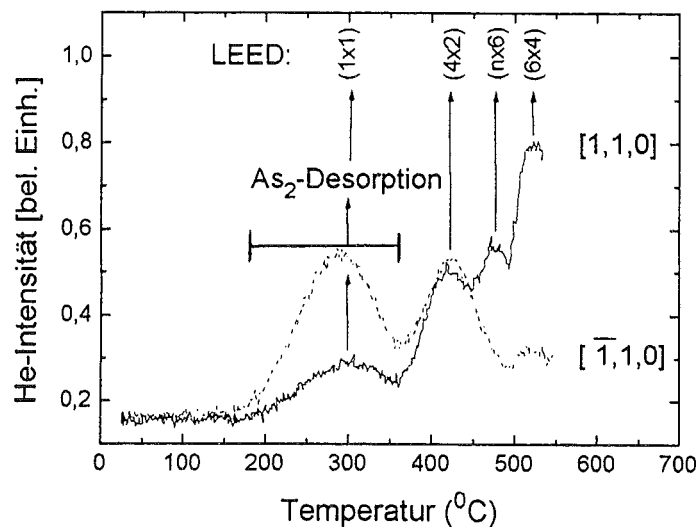


Abbildung 4.7: Tempern arsenbedeckter Proben.

Maximum bei etwa 300°C hat. In diesem Temperaturbereich (200 bis 350°C) wird ein erhöhter As-Partialdruck beobachtet. Der Peak im He-Signal ist also mit der As-Desorption korreliert. Mit LEED und He-Beugung erkennt man eine schwach ausgeprägte (1x1)-Struktur. Die folgende Signalabnahme zwischen 300 und 360°C deutet eine Strukturänderung an. Eine exponentielle Signalabnahme nach Gleichung 2.5 läßt sich in diesem Temperaturbereich sehr schlecht anpassen, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich nicht um eine Debye-Waller bedingte Abnahme handelt. Außerdem wären die ermittelten Werte zu niedrig.

Wiederum in beide Richtungen zu erkennen, schließt sich ein weiterer breiter Peak mit einem Maximum bei 430°C an. Genau bei dieser Temperatur wird mit He-Beugung und mit LEED die Ausbildung einer (4x2)-Struktur beobachtet. Bei 480°C ist nur in [110]-Richtung ein Peak zu erkennen. Die Struktur, die sich bei dieser Temperatur ausbildet, ist nur schwer zu identifizieren. Sowohl mit LEED als auch mit He-Beugung war nur eine schwach ausgeprägte (1x1)-Struktur zu erkennen. Deshalb wurde die Probe abgekühlt. Mit LEED wurde dann knapp über 270°C eine (3x6)- und knapp darunter eine (4x6)-Struktur beobachtet. Beim abschließenden Maximum bei 530°C wird mit LEED eine (4x6)-Struktur beobachtet. Mit He-Beugung wird dabei in $\bar{1}10$ -Richtung das aus Abb. 4.2 (a) bekannte Profil gefunden. In [110]-Richtung ähnelt das Profil dem in Abb. 4.2 (c) dargestellten, weist aber rechts und links des Spekularen Satelliten auf.

Erst nach einer Vielzahl von Temperzyklen mit anschließendem Ausheilen bei 530°C erhielt man wieder die galliumreiche $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion. Das bedeutet, daß die beobachtete (4×6) -Struktur eine höhere As-Konzentration aufweist als die $c(8 \times 2)$ und daß Arsen noch bei Temperaturen von über 530°C desorbiert. Das Tempern wurde bei dieser Temperatur trotzdem abgebrochen, weil in diesem Temperaturbereich schnell Arsenarmut auftritt, was mit der irreversiblen Bildung von Galliumtröpfchen verbunden ist (vergleiche Kapitel 3).

Die Rekonstruktion der GaAs(100)-Fläche hängt, wie schon aus der Literatur bekannt, sehr empfindlich vom As/Ga-Konzentrationsverhältnis ab. Die spekulare He-Streuung, vor allem in $[110]$ -Richtung, zeigt äußerst sensitiv strukturelle Phasenübergänge auf dieser Probe an. Diese Tatsache läßt vermuten, daß ähnlich wie bei RHEED-Untersuchungen lagenweises Wachstum anhand von Oszillationen (hier der spekularen He-Intensität) beobachtet werden kann.

Kapitel 5

Sauerstoff-Chemisorption

Nach den Untersuchungen von adsorbatfreien GaAs(100)-Oberflächen sollen in den drei folgenden Kapiteln Experimente zur Adsorption und Desorption von Sauerstoff vorgestellt werden. In diesem Kapitel wird die Adsorption des Sauerstoffs, der aus einem Düsenstrahl angeboten wird, betrachtet. Die Sauerstoffaufnahme der Probe wurde dabei mittels spekularer He-Streuung verfolgt.

5.1 Untersuchungen zur Chemisorption

Der Sauerstoff wurde durch Begasung aus einem He/O₂-Düsenstrahl unter einem Einfallswinkel von $\vartheta_i=70^\circ$ der GaAs(100)-Oberfläche angeboten. Die Energie der Sauerstoffmoleküle im Düsenstrahl ist mit $E_{kin}=260$ meV wesentlich größer als in der Gasphase. Abb. 5.1 zeigt die Begasungsabhängigkeit der Höhe des spekularen Reflexes, normiert auf das Signal für die saubere Fläche, und zwar sowohl für die c(8x2)- als auch für die (6x6)-rekonstruierte Fläche in [110]- und $[\bar{1}10]$ -Richtung. Die Abnahme der spekularen Intensität mit zunehmender Begasung wird durch diffuse Streuung der He-Atome am Sauerstoff hervorgerufen [6].

Einige Aspekte sind in Abb. 5.1 bemerkenswert:

Die Messungen in [110]-Richtung deuten an, daß die Sauerstoffadsorption in zwei aufeinanderfolgenden Prozeßschritten abläuft. Auf der c(8x2)-rekonstruierten Fläche ist der erste Prozeßschritt nach einer Begasung von etwa $7,5 \times 10^3$ L beendet, das Signal weist kaum noch eine Abnahme auf. Die bei etwa $8,0 \times 10^3$ L einsetzende erneute Signalabnahme deutet auf einen zweiten Prozeß hin. Auf der (6x6)-

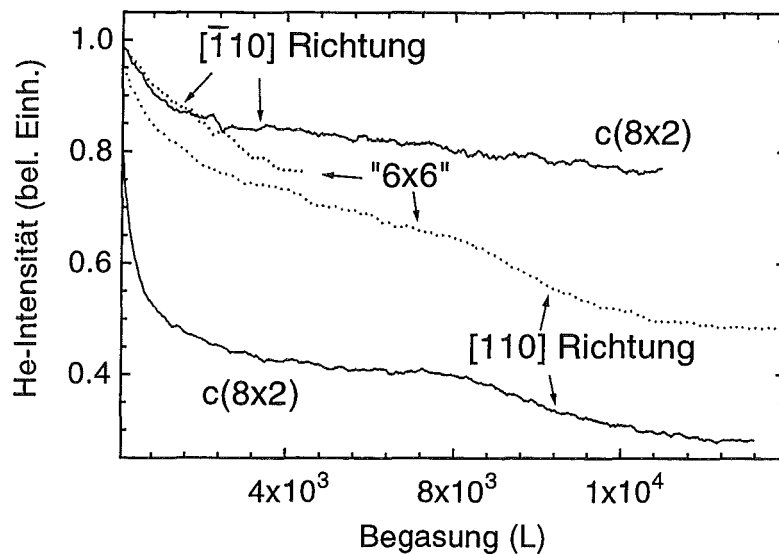


Abbildung 5.1: Spekulare He-Streuung unter Sauerstoffbegasung

rekonstruierten Fläche erreicht der erste Prozeß nicht vollständig die Sättigung, bevor der zweite startet; der Übergang scheint eher kontinuierlich abzulaufen als auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Oberfläche.

Außerdem wird beobachtet, daß die Abnahme der spekularen He-Intensität in $[110]$ - größer als in $[\bar{1}10]$ -Richtung ist. Auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche ist das ein hervorstechender Aspekt. Man kann daraus folgern, daß der Sauerstoff Adsorptionsplätze besetzt, die in $[110]$ -Richtung wesentlich effizienter zur spekularen Streuung beitragen als in $[\bar{1}10]$ -Richtung; der Sauerstoff adsorbiert auf Plätzen, die in $[110]$ -Richtung wesentlich besser 'sichtbar' sind, als in der anderen. Auf der (6×6) -rekonstruierten Fläche ist dieser Effekt nicht derartig ausgeprägt. Sichtbarkeit oder Abschirmung von Adsorptionsplätzen sind sich in den zwei Kristallrichtungen ähnlicher als auf der $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Abschließend sei noch auf die Unterschiede in der Intensitätsabnahme für sehr kleine Begasungen hingewiesen. In $[110]$ -Richtung auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche ist die anfängliche Abnahme wesentlich größer als in den anderen Kurven in Abb. 5.1. Die Steigungen der Kurven können untereinander verglichen werden, wenn man die 'Sichtbarkeit' der Adsorptionsplätze mit in die Betrachtungen einbezieht. Dies ist am einfachsten, wenn die Intensitäten auf den Sättigungswert normiert sind. Man erhält dann für die $[110]$ -Richtung auf der $c(8 \times 2)$ eine Abnah-

me von $3,32 \times 10^{-3} \text{ L}^{-1}$ und auf der (6x6) $5,32 \times 10^{-4} \text{ L}^{-1}$, für die $[\bar{1}10]$ -Richtung auf der c(8x2) $6,65 \times 10^{-4} \text{ L}^{-1}$ und auf der (6x6) $5,32 \times 10^{-4} \text{ L}^{-1}$.

Der für die c(8x2)-Rekonstruktion in $[110]$ -Richtung ermittelte Wert ist deutlich größer als die anderen (etwa 5-mal größer). Dieser hohe Wert kann nur aus einer speziellen Anordnung der Adsorptionsplätze resultieren. Offensichtlich überlappt der diffuse Streuquerschnitt des Sauerstoffs mehr Adsorptionsplätze auf der c(8x2)-rekonstruierten Fläche in $[110]$ -Richtung als in den anderen betrachteten Fällen.

He-Beugungsmessungen (Abb. 5.2) zeigen, daß sich die Struktur der Oberfläche unter Sauerstoffadsorption kaum ändert. Die Abbildung zeigt Beugungsprofile vor der Adsorption und nach der Adsorption von Sauerstoff. Die Form der Profile in $[\bar{1}10]$ -Richtung ist nahezu unverändert, außer daß kleinere Intensitätsabnahmen für Reflexe steigender Ordnung zu beobachten sind. In $[110]$ -Richtung verschwinden auf der (6x6)-rekonstruierten Fläche die 1/6-Reflexe komplett, wenn Sauerstoff adsorbiert. Der spekulare Reflex bleibt aber bis zur Sättigung erhalten.

5.2 Adsorptionsplatzmodell

Das Adsorptionsverhalten auf der c(8x2)-rekonstruierten Fläche kann mit Hilfe des Strukturmodells von Skala et al. [19] erklärt werden. Die galliumterminierten Bereiche in den Tälern werden einen großen Beitrag zur spekularen Intensität entlang der $[110]$ -Richtung (entlang der Arsendimerreihen) liefern. Dagegen schirmen die Arsendimerreihen die tiefer liegenden, galliumtermierten Bereiche in $[\bar{1}10]$ -Richtung für den He-Strahl teilweise ab. Wenn in $[110]$ -Richtung gestreut wird, verursacht der Sauerstoff, der auf galliumterminierten Bereichen adsorbiert, eine wesentlich größere Abnahme der spekularen Intensität als bei Streuung senkrecht zu den Reihen. Der diffuse Streuquerschnitt des Sauerstoffs wird in $[110]$ -Richtung einen großen Bereich abdecken, da er in Richtung des Strahls wegen des großen Einfallswinkels gestreckt ist [6]. Folglich werden einige Adsorptionsplätze überlappt. Bei Streuung in die $[\bar{1}10]$ -Richtung überlappt der diffuse Streuquerschnitt mit Adsorptionsplätzen nahe den Arsenreihen und dem Fuß der Arsenreihen, Bereichen, die wenig zur spekularen Intensität beitragen. So wird trotz Normierung der Intensität auf die totale Signalabnahme eine steilere Anfangsabnahme in $[110]$ -Richtung erwartet und auch beobachtet.

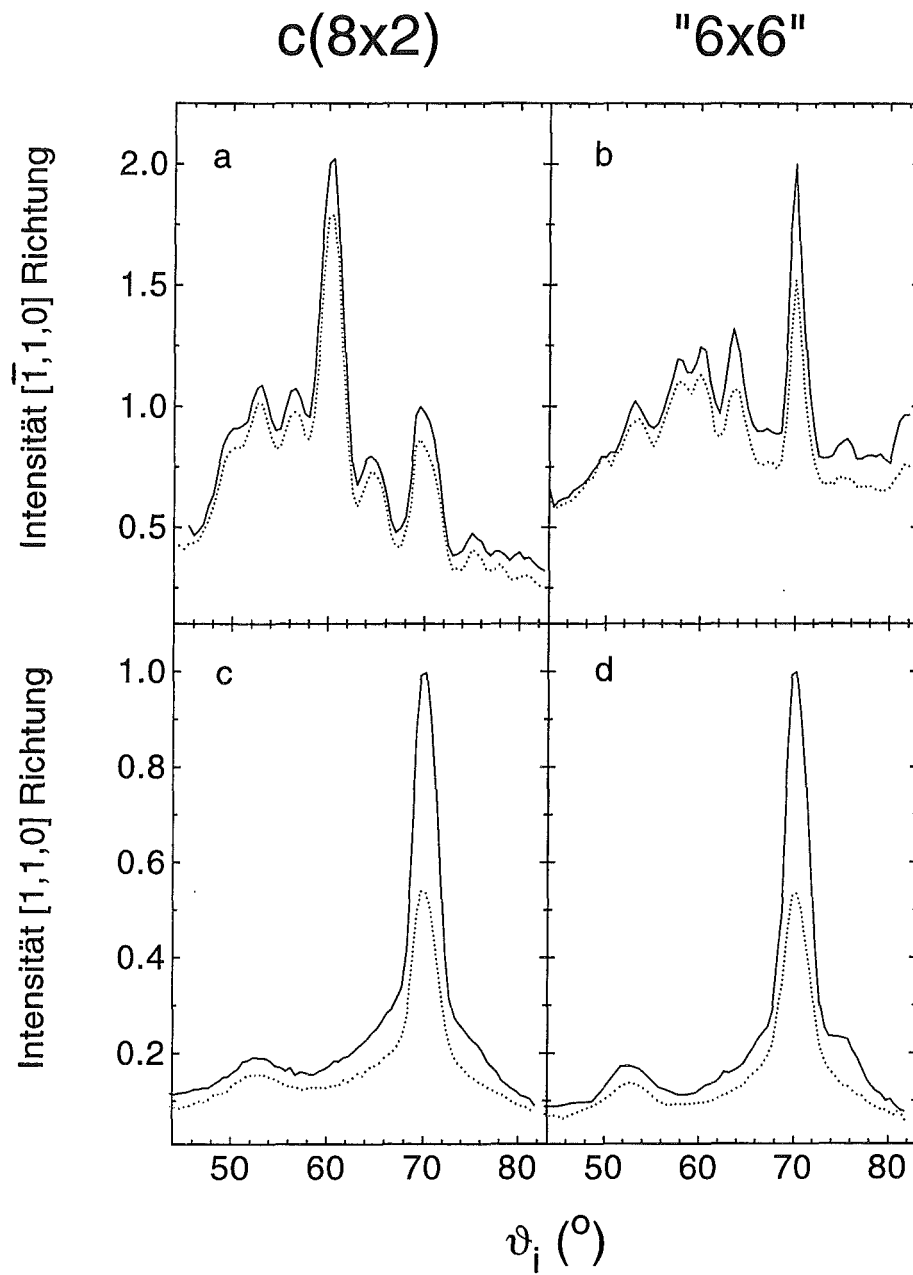


Abbildung 5.2: **Beugungsprofile.** Durchgezogene Kurven vor der Begasung, gestrichelte Kurven nach der Begasung (vergleiche Kapitel 4)

Das Strukturmodell von Skala [19] suggeriert eine anschauliche Erklärung für die zwei unterschiedlichen Adsorptionsprozesse, die in diese Richtung gesehen werden. Wenn Sauerstoff anfangs nur Adsorptionsplätze im Zentrum der galliumterminierten Täler besetzt, wird der Beitrag dieser Bereiche zur spekularen Intensität wegen des großen Überlapps der diffusen Streuquerschnitte rasch kleiner werden und schon lange bevor alle Adsorptionsplätze besetzt sind, verschwindend gering sein. Der zweite Adsorptionsprozeß könnte dann dadurch erklärt werden, daß Sauerstoff an Stellen adsorbiert, die näher am Rand der Täler liegen, und somit einen komprimierteren Zustand ausbildet. Das wird eine zusätzliche Abnahme der spekularen Intensität bewirken, da eine größere Fläche im Tal nicht mehr zum Signal beiträgt. Diese Abnahme ist wie beobachtet kleiner, da durch Adsorption auf diesen Plätzen der Streuquerschnitt mit denen des ersten Adsorptionsprozesses überlappt.

Da in $[\bar{1}10]$ -Richtung die Arsenreihen am stärksten zur He-Beugung beitragen, diese aber nicht zu den bevorzugten Adsorptionsplätzen des Sauerstoffs gehören, erwartet man in diese Richtung nur kleine Änderungen im Beugungsprofil bei Sauerstoffadsorption. Dies wird in der Tat beobachtet.

Eine ähnlich einfache Erklärung der Daten mit dem Strukturmodell von Biegelsen [18] (Abb. 4.2 (b)) ist nicht möglich. Sauerstoff könnte auf den galliumterminierten Reihen adsorbieren und wäre recht gut in beiden Richtungen 'sichtbar'. Das würde eine starke Abnahme der spekularen Intensität in beide Richtungen bewirken und den Verlust der Ordnung in $[\bar{1}10]$ -Richtung nach sich ziehen, was im Widerspruch zu den Daten steht. Würde man annehmen, daß der Sauerstoff ausschließlich in den Tälern adsorbiert, könnte man die Meßergebnisse ähnlich wie bei der von Skala vorgeschlagenen Struktur interpretieren. Die offen bleibende Frage wäre dann nur, warum Sauerstoff mit Gallium ausschließlich in den Tälern und nicht in den Reihen wechselwirkt. Außerdem sind die Täler in dem Modell von Biegelsen zu schmal. Der Beitrag der tieferliegenden Täler zur spekularen Intensität auf der adsorbatfreien Fläche in $[110]$ -Richtung wäre erheblich, denn durch Sauerstoffbelegung sinkt die Intensität auf 30 %. Geht man davon aus, daß durch Sauerstoffadsorption nur die Täler beeinflußt werden, ist eine derartige Signalabnahme nicht zu verstehen.

Die Adsorptionsmessungen auf der (6x6)-rekonstruierten Fläche können ähnlich wie die auf der c(8x2)-rekonstruierten beschrieben werden. Bezugnehmend auf das vorgeschlagene Strukturmodell für die (6x6)-Rekonstruktion 4.4 (c) sind die galliumterminierten Bereiche im Zentrum der Täler partiell für den Strahl abgeschirmt, und zwar in beide Richtungen. Dementsprechend wird die adsorptionsbedingte Abnahme der spekularen Intensität für die zwei Richtungen einander ähnlicher sein als auf der c(8x2)-rekonstruierten Probe. Eine Erklärung für die zwei Adsorptionsprozesse, die auch auf der (6x6)-rekonstruierten Probe beobachtet werden, ist nicht einfach. Der zweite Prozeß kann, ähnlich dem Prozeß auf der c(8x2)-rekonstruierten Probe, mit einer dichteren Packung mit wachsender Bedeckung zusammenhängen. Es wäre aber auch ein Prozeß vorstellbar, bei dem der Sauerstoff auf den Galliumdimeren in den Reihen adsorbiert. Der Streuquerschnitt des so platzierten Sauerstoffs würde dann auch die Arsendimere abschirmen. Die He-Beugungsprofile der sauerstoffbedeckten Proben sind eher im Einklang mit einer ähnlichen Interpretation wie auf der c(8x2)-rekonstruierten Fläche. Die Beugungspeaks rationaler Ordnung in [110]-Richtung werden hauptsächlich durch die Galliumatome in den Tälern verursacht, sie verschwinden folgerichtig bei der Adsorption. Alle anderen Beugungspeaks sind hauptsächlich durch die Arsenreihen verursacht, weil diese besser vom Strahl gesehen werden. Es wird keine starke Intensitätsabnahme unter Adsorption beobachtet, woraus zu schließen ist, daß die Arsendimerreihen nicht von den Streuquerschnitten des Sauerstoffs überlappt werden.

5.3 Betrachtungen zu Bedeckung, Haftwahrscheinlichkeit und Streuquerschnitt

Bedeckung:

Zur folgenden Diskussion wird der Strukturvorschlag von Skala et al. [19] für die c(8x2)-Rekonstruktion akzeptiert. Die '4x1'-He-Beugungsprofile ließen die Frage, welcher der beiden Strukturmodelle die c(8x2)-Rekonstruktion ([18] oder [19]) besser beschreibt, zwar offen, aber sowohl Arsen- als auch Sauerstoffadsorptionsverhalten ließen sich mit dem Vorschlag von Skala et al. schlüssiger beschreiben. Die Einheitszelle (siehe Abb. 4.4 (a)) besteht aus 8 Arsen und 16 Galliumatomen. Die Bedeckung von 1 ML wird auf die Anzahl der Galliumatome bezogen.

AES-Messungen auf einer mit 13000 L Sauerstoff begasten (He-Signal in [110]-Richtung bei $I/I_0=0,3$ in Sättigung, siehe Abb. 5.1) c(8x2)-Probe ergeben eine Sauerstoffsättigungsbdeckung θ_O von $0,3 \pm 0,1$ ML. Dieser Wert wurde aus dem AES-O/Ga-Peakhöhenverhältnis $\frac{I_O}{I_{Ga}}$ abgeschätzt. Dazu wurde die Sensitivität der Augerübergänge σ_O bzw. σ_{Ga} ebenso wie Adsorbat-Abschirmungseffekte berücksichtigt:

$$\theta_O = \left(\left(1 + 2 \frac{\sigma_O}{\sigma_{Ga}} \frac{I_{Ga}}{I_O} \right) \left(1 - \exp^{-\frac{a}{\lambda}} \right) \right)^{-1} \quad (5.1)$$

In die Bestimmung der Sauerstoffbedeckung gehen der mittlere Abstand a zwischen den obersten Galliumschichten und die mittlere freie Weglänge λ der Elektronen ein. Für a wurde ein Wert von $a=2,44 \text{ \AA}$ angenommen, der dem nächsten Nachbarabstand zweier Atome im Kristall entspricht (vergleiche Abschnitt 2.1). Die Größe λ ist mit einem großen experimentellen Fehler behaftet. Für den Galliumaugerübergang bei 1070 eV wurde $\lambda=22,6 \text{ \AA}$ [87] bestimmt.

Nach dem in Kapitel 5.2 vorgestellten Adsorptionsmechanismus sollte der Sauerstoff in der Mitte der galliumterminierten Bereiche zwischen den Arsendimerketten adsorbieren. Ein recht einfaches Bild ergibt sich für die Annahme einer Sättigungsbelegung von $1/4$ ML, die zudem noch in guter Übereinstimmung mit den AES-Daten ist. Dann müssen pro Einheitszelle 4 Sauerstoffatome oder 2 -moleküle untergebracht werden. Dementsprechend ergibt sich für den Fall adsorbierter Atome ein Abstand a_0 der Adsorptionsplätze (entlang der Arsendimer-

ketten) von 4 Å (entspricht einem Gitterabstand), im Fall von Molekülen ein a_0 von 8 Å (zwei Gitterkonstanten). In diesem Fall ist der zweite Adsorptionsprozeß bereits in Sättigung. Den Erwartungen nach liegt der Sauerstoff beim ersten Prozeß weniger dicht gepackt vor, a_0 müßte folglich größer sein. Nimmt man einen um den Faktor 1,5 größeren Abstand für molekular gebundenen Sauerstoff und einen um den Faktor 2 größeren Abstand für atomar gebundenen Sauerstoff an, ergibt ein a_0 von 8 Å (atomar) bzw. 12 Å (molekular). Daraus ergibt sich für den ersten Adsorptionsprozeß eine Sättigungsbelegung von $\theta_O = 1/6$ ML für den molekular adsorbierten Sauerstoff bzw. $\theta_O = 1/8$ ML für atomar adsorbierten.

Streuquerschnitt:

Die unterschiedlichen Signalverläufe der Adsorptionskurven, sowohl in den zwei untersuchten Richtungen als auch auf unterschiedlich rekonstruierten Flächen, wurden durch Überlapp der Streuquerschnitte erklärt. Dieser Aspekt soll hier näher beleuchtet werden, und zwar anhand von Adsorption auf der $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion, wobei das Strukturmodell von Skala et al. [19] aus Abb. 4.4 (a) angenommen wird. Nach dem oben beschriebenen Adsorptionsmodell adsorbiert der Sauerstoff in den galliumterminierten Tälern zwischen den Arsendimerketten.

Man stelle sich nun Halbkugeln mit dem Durchmesser a vor, die in Abständen von a_0 auf den Adsorptionsplätzen liegen. σ sei der diffus streuende Bereich, der durch eine Halbkugel verursacht wird, σ_o der diffus streuende Bereich pro aufgebracht Halbkugel bei Sättigungsbelegung. In $[\bar{1}10]$ -Richtung wurde beobachtet, daß Sauerstoffadsorption nur geringen Einfluß auf das Beugungsprofil hat. Daraus kann geschlossen werden, daß der diffus streuende Bereich klein ist und nicht bis zu den Arsendimerketten reicht. In einem einfachen Modell gilt:

$$\begin{array}{ll}
 [\bar{1}10]\text{-Richtung:} & \frac{\sigma}{\sigma_o} = 1 \quad \text{für } a < a_0 \\
 & \frac{\sigma}{\sigma_o} = \frac{a}{a_0} \quad \text{für } a > a_0
 \end{array}$$

In $[110]$ -Richtung liegt der Sauerstoff jedoch recht frei und möglicherweise kommt der sogenannte Schatteneffekt [89] zum Tragen. Dabei stellt man sich das Adsorbat als einen diffus streuenden Körper, in diesem Fall eine Halbkugel vor. Die diffus streuende Fläche σ ist nun die Projektion der Halbkugel durch einfallen-

den und ausfallenden Strahl auf die Oberfläche. Der Schatteneffekt hat im Fall einer Halbkugel eine $1/\cos\vartheta_i$ -Abhängigkeit zur Folge. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} [110]\text{-Richtung: } \quad \frac{\sigma}{\sigma_o} &= 1 & \text{für } a < a_0 \cos\vartheta_i \\ \frac{\sigma}{\sigma_o} &= \frac{a}{a_0 \cos\vartheta_i} & \text{für } a > a_0 \cos\vartheta_i \end{aligned}$$

In $[\bar{1}10]$ -Richtung spielt dieser Schatteneffekt keine Rolle, denn in dieser Richtung werden Bereiche abgeschirmt, die bereits durch die erhöhten Arsendimerketten abgeschirmt sind und deshalb sowieso nicht zur Streuung beitragen.

Dieses einfache Bild spiegelt den beobachteten Effekt qualitativ richtig wieder. Es erklärt die im Grenzfall kleiner Bedeckungen wesentlich steilere Signalabnahme in $[110]$ -Richtung als in $[\bar{1}10]$ -Richtung. Quantitativ dagegen beschreibt das Modell das Verhältnis der Signalabnahmen nicht richtig. Das Modell läßt ein maximales Verhältnis von $\frac{1}{\cos\vartheta_i} = 3$ zu (und zwar für den Fall, daß $a > a_0$ gilt). Experimentell wird ein Verhältnis von 5 beobachtet.

Das bedeutet, daß man im Fall $a > a_0$ die beste Anpassung erreicht. Mit $a = a_0$ und $\sigma = \left(\frac{a_0}{2}\right)^2 \pi$ sollte man also eine untere Abschätzung für die diffus streuende Fläche σ erhalten. σ beschreibt die Abnahme der Streuamplitude A . Um die Streuintensitäten $I = A^2$ zu beschreiben führt man üblicherweise einen Streuquerschnitt Σ ein. In der Regel gilt dann $\Sigma = 2\sigma$ [6].

Wählt man, wie oben diskutiert, $a_0 = 4 \text{ \AA}$ für adsorbierte Atome, erhält man $\Sigma_{\text{atomar}} > 25 \text{ \AA}^2$. Für Moleküle mit $a_0 = 8 \text{ \AA}$ ergibt sich $\Sigma_{\text{molekular}} > 100 \text{ \AA}^2$. Direkte experimentelle Vergleichswerte liegen nicht vor. Vergleichen könnte man die Werte dennoch mit $\Sigma_{\text{O/Pt(111)}} = 46 \text{ \AA}^2$ [90], der für atomar adsorbierten Sauerstoff auf Platin(111) gefunden wurde, und mit $\Sigma_{\text{CO/Pt(111)}} = 123 \text{ \AA}^2$ [6], der für auf Platin(111) adsorbiertes CO gefunden wurde. Um die Streuquerschnitte miteinander zu vergleichen, muß die Energie der He-Atome, mit der sie bestimmt wurden, berücksichtigt werden. Die Streuquerschnitte von Sauerstoff auf GaAs wurden mit einer Strahlenergie von 37 meV bestimmt (die Experimente wurden mit einem Strahlungsgemisch durchgeführt, vergleiche Kapitel 3.2), die auf Platin mit einer Energie von 66 meV (reiner He-Strahl). Nach [6] sollte der Streuquerschnitt, der bei 37 meV bestimmt wird, etwa doppelt so groß sein wie der bei 66 meV.

Obige recht grobe Abschätzung führt also zu vernünftigen Werten.

Es gibt im übrigen mehrere Möglichkeiten das Verhältnis der Ausdehnungen von σ zu verbessern, beispielsweise die Halbkugel etwas erhöht anzubringen. Das sollte in $[110]$ -Richtung den Schatteneffekt vergrößern, in $[\bar{1}10]$ -Richtung dagegen kaum Auswirkungen haben. Allerdings sind genauere Rechnungen zu dieser Thematik erforderlich.

Haftwahrscheinlichkeit:

Um Aussagen über die Haftwahrscheinlichkeiten machen zu können, muß das Sauerstoffangebot aus dem Düsenstrahl in eine Auftreffrate umgerechnet und diese dann mit den abgeschätzten Bedeckungen verglichen werden. In Kapitel 3 wurde für die Düsenstrahladsorption bei Raumtemperatur ein äquivalenter Druck von $p_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$ mbar bestimmt. Aus der kinetischen Gastheorie [88] folgt für die Auftreffrate Z

$$Z = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_b T}} \quad (5.2)$$

Daraus ergibt sich eine mittlere Haftwahrscheinlichkeit für den ersten Adsorptionsprozeß (für Bedeckungen von $\theta_O = 0$ bis $1/6$ ML) von $s_1 = 3,6 \times 10^{-5}$, für den zweiten Adsorptionsprozeß (für Bedeckungen von $\theta_O = 0$ bis $1/4$ ML) eine von $s_2 = 3,3 \times 10^{-5}$.

Mit dem oben abgeschätzten Wert für Σ kann aus der Signalabnahme der He-Adsorptionskurve für den Grenzfall kleinster Bedeckungen ein Wert für die Anfangshaftwahrscheinlichkeit s_0 bestimmt werden. Dieser Wert beträgt etwa $s_0 = 5 \times 10^{-5}$ bis 2×10^{-4} .

Es zeigt sich, daß die Haftwahrscheinlichkeit (s_0, s_1, s_2) für unterschiedliche Bedeckungen nahezu konstant bleibt. Vergleicht man das mit Daten aus der Gasphasenadsorption (beispielsweise [36] und Kapitel 7) bemerkt man signifikante Unterschiede. Bei der Gasphasenadsorption zeigt sich, daß die Anfangshaftwahrscheinlichkeit s_0 bei 10^{-4} liegt und sie dann mit zunehmender Bedeckung um nahezu zwei Zehnerpotenzen abnimmt.

Als Fazit kann festgestellt werden, daß sich die Adsorption von Sauerstoff mittels spekularer He-Streuung sehr gut verfolgen läßt. Aus den Adsorptionskurven können Rückschlüsse auf den Adsorptionsplatz gezogen werden, und zwar in einem sehr lokalen Bereich. Die Haftwahrscheinlichkeit weist ein völlig anderes

bedeckungsabhängiges Verhalten bei Adsorption aus dem Düsenstrahl auf, als es von der Gasphasenadsorption bekannt war.

Kapitel 6

Sauerstoffinduzierte Destabilisierung der Rekonstruktionen

Adsorbate können, wie in Kapitel 2 bereits angedeutet, die Struktur der Oberfläche beeinflussen. So können bei der Präsenz von Adsorbaten völlig neuartige Rekonstruktionen entstehen oder aber Phasenübergänge gehemmt oder beschleunigt werden. Dies soll jetzt näher untersucht werden. Dazu wird die Entwicklung der Morphologie sauerstoffbedeckter Proben beim Tempern mittels spekularer He-Streuung verfolgt. Die Sauerstoffdesorption wird mit AES und TDS untersucht.

6.1 Ergebnisübersicht

Der Verlauf der spekularen Heliumintensität beim Heizen sauerstoffbedeckter Oberflächen ist in Abb. 6.1 dargestellt. Die Meßkurven wurden nach einer Sauerstoffbegasung von 4000 L mit einer Heizrate von $0,3^{\circ}\text{C/s}$ aufgenommen.

Die Messungen in $[110]$ -Richtung legen nahe, den Anlaßprozeß in 5 Einzelprozesse zu untergliedern, die wie beobachtet für die zwei Rekonstruktionen gewisse Ähnlichkeiten aufweisen. Zwischen Raumtemperatur und $\sim 150^{\circ}\text{C}$ ist eine Abnahme der spekularen Heliumintensität zu beobachten (Prozeß I). Bei etwa 150°C wird die Abnahme steiler, was auf ein verändertes Anlaßverhalten hinweist.

Zwischen 150°C und 380°C schwächt sich die anfänglich starke Signalabnahme ab,

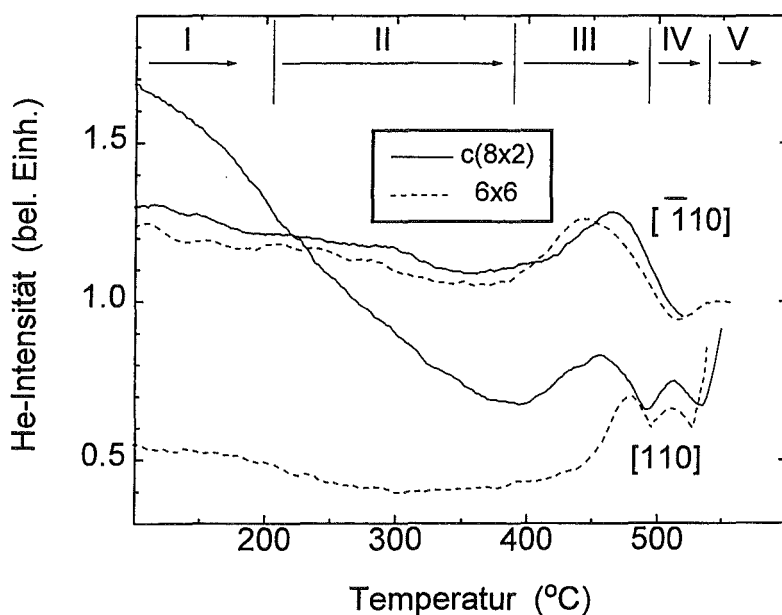


Abbildung 6.1: **Anlaßverhalten sauerstoffbedeckter Proben.** *Spekulare He-Intensität in Abhängigkeit der Temperatur in $[110]$ - und $[\bar{1}10]$ -Richtung auf der mit 4000 L begasten $c(8 \times 2)$ - und (6×6) -rekonstruierten Fläche, aufgenommen mit einer Heizrate von $0,3^\circ\text{C/s}$. Fünf Einzelprozesse können unterschieden werden.*

bis ein Minimum erreicht wird (Prozeß II). Auf der (6×6) -rekonstruierten Fläche ist dieses Minimum weniger betont und liegt bei etwas niedrigerer Temperatur als auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten.

Über 380°C steigt die Intensität wieder an, ein Peak und ein anschließendes Minimum werden zwischen 450°C und 480°C beobachtet (Prozeß III). Wiederum zeigen beide Rekonstruktionen leicht unterschiedliches Verhalten: die Anstiegsflanke des Peaks und sein Maximum liegen bei der (6×6) -Rekonstruktion bei etwas höheren Temperaturen.

Zwischen 490°C und 530°C (Prozeß IV) beobachtet man einen zweiten Peak. Die Kurven zeigen in diesem Temperaturbereich für beide Rekonstruktionen ähnliches Verhalten.

Oberhalb 530°C (Prozeß V) ist ein Ansteigen der Intensität zu beobachten. Hält man dann die Temperatur einige Zeit bei etwa 550°C fest, ist ein weiterer leichter Anstieg bis zu einer Intensität, die der sauerstofffreien, gut geordneten $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion entspricht, zu verzeichnen. AES und He-Beugungsmessungen zeigen, daß auf der Fläche tatsächlich kein Sauerstoff mehr vorhanden ist und sie diese Struktur aufweist.

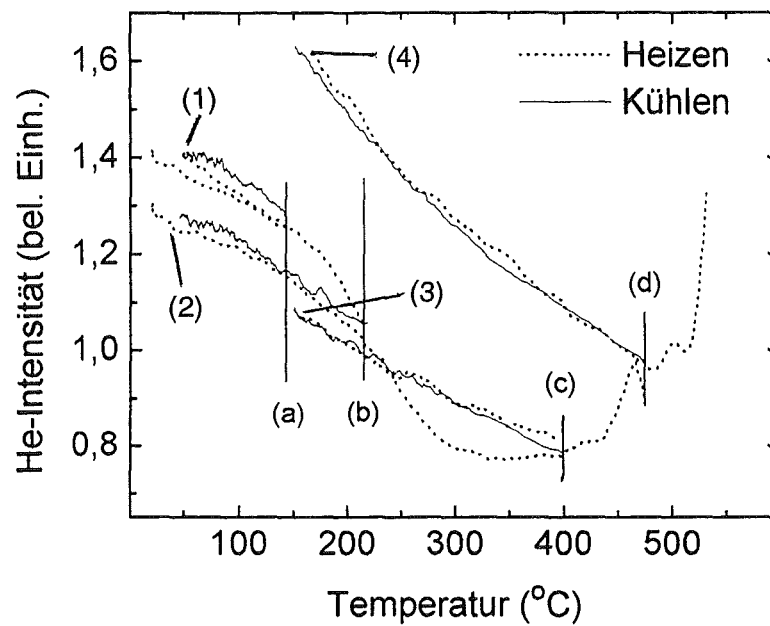


Abbildung 6.2: Heiz- und Abkühlzyklen auf verschiedene Temperaturen. Spekulare He-Streuung in $[110]$ -Richtung der (6×6) -Rekonstruktion unter Heizen und Kühlen der Probe.

Die Anlaßmessungen in die $[\bar{1}10]$ -Richtung enthalten weniger Informationen. Es zeigt sich nur ein Peak im Temperaturbereich von Prozeß III und IV, der andeutet, daß auch hier ein neuer Anlaßprozeß einsetzt. Vor und nach diesem Peak variiert das Signal nur wenig. In dieser Richtung können auch Intensitäten höherer Beugungsordnungen während des Heizens verfolgt werden, die interessanterweise ähnliche Kurvenformen wie Messungen in die $[110]$ -Richtung aufweisen. Daher sind hierin kaum neue Informationen enthalten und diese sind zudem fragwürdig, weil Peaks rationaler Ordnung durch das relativ geringe Auflösungsvermögen der Apparatur nur schwer voneinander getrennt werden konnten.

6.2 Die einzelnen Anlaßprozesse

Eine Möglichkeit, zwischen den einzelnen Prozeßschritten zu unterscheiden, bieten Heiz- und Abkühlzyklen, wobei bis zu bestimmten Temperaturen geheizt und anschließend wieder abgekühlt wird. Ein Beispiel einer solchen Messung ist in Abb. 6.2 dargestellt. In diesem Fall ist die ungeordnete (6×6) -rekonstruierte Fläche mit 2×10^4 L Sauerstoff begast worden.

Anschließend wurde bis 150°C (a) geheizt und wieder abgekühlt (das Kurvenpaar ist mit (1) gekennzeichnet). Danach wurde bis 220°C (b) geheizt und abgekühlt (das Kurvenpaar ist mit (2) gekennzeichnet), gefolgt von vollständigem Anlassen (bis zu Temperaturen von 530°C). Dabei wurde die spekulare Intensität in [110]-Richtung aufgenommen. Außerdem werden Ergebnisse einer zweiten Messung (Begasung $3,8 \times 10^3$ L), bei der die Fläche bis 400°C (c) (Kurvenpaar (3)) bzw. 470°C (d) (Kurvenpaar (4)) geheizt und anschließend abgekühlt wurde, gezeigt. Diese Messung ist skaliert und an die erste angepaßt, um zu zeigen, was qualitativ bei höheren Temperaturen passiert.

Bis zu Temperaturen von etwa 150°C ist das Verhalten im wesentlichen reversibel. Die Heizkurve liegt leicht über der Abkühlkurve, es wird aber fast kein Unterschied beobachtet. Im Gegensatz dazu treten signifikante Unterschiede bei Temperaturen von über 150°C auf. Die Abkühlkurven und die beim anschließenden erneuten Heizen liegen teilweise übereinander, weichen aber deutlich von denen des ersten Heizens ab. Ähnliche Experimente wurden auf der c(8x2)-rekonstruierten Oberfläche durchgeführt, wobei das gleiche Verhalten gefunden wurde.

Die Messungen zeigen bis zu Temperaturen von 150°C (Prozeß I) Debye-Waller Verhalten. Oberhalb dieser Temperatur werden Abweichungen beobachtet, der Zustand der Fläche ändert sich irreversibel. Wenn die Oberfläche bei einer Temperatur über 150°C einen gewissen Zustand erreicht hat, ist dieser für tiefere Temperaturen stabil, denn Heiz- und Abkühlkurven liegen übereinander. Der (reversible) Intensitätsanstieg während des Abkühlens bzw. die Intensitätsabnahme während des Heizens ist in den verschiedenen Messungen sehr ähnlich. Die Intensitätsänderung kann dem Debye-Waller-Effekt zugeschrieben werden.

Um das irreversible Verhalten oberhalb von 150°C zu untersuchen, wurden Beugungsprofile nach Begasung von jeweils 4000 L aufgenommen, dem ein Anlassen zu einer bestimmten Temperatur und ein anschließendes rasches Abkühlen auf 150°C folgte. Abbildung 6.3 (a) zeigt die Ergebnisse in [110]-Richtung, (b) die in $\bar{1}10$ -Richtung. Die Anlaßtemperaturen, die in der Abbildung angegeben sind, wurden aus den partiellen Anlaßkurven, die vor den entsprechenden Beugungsprofile aufgenommen wurden, mit den Anlaßkurven aus Abbildung 6.1 verglichen. Abweichungen dieser Werte mit den direkt abgelesenen waren etwa $\pm 10^\circ\text{C}$, d.h.

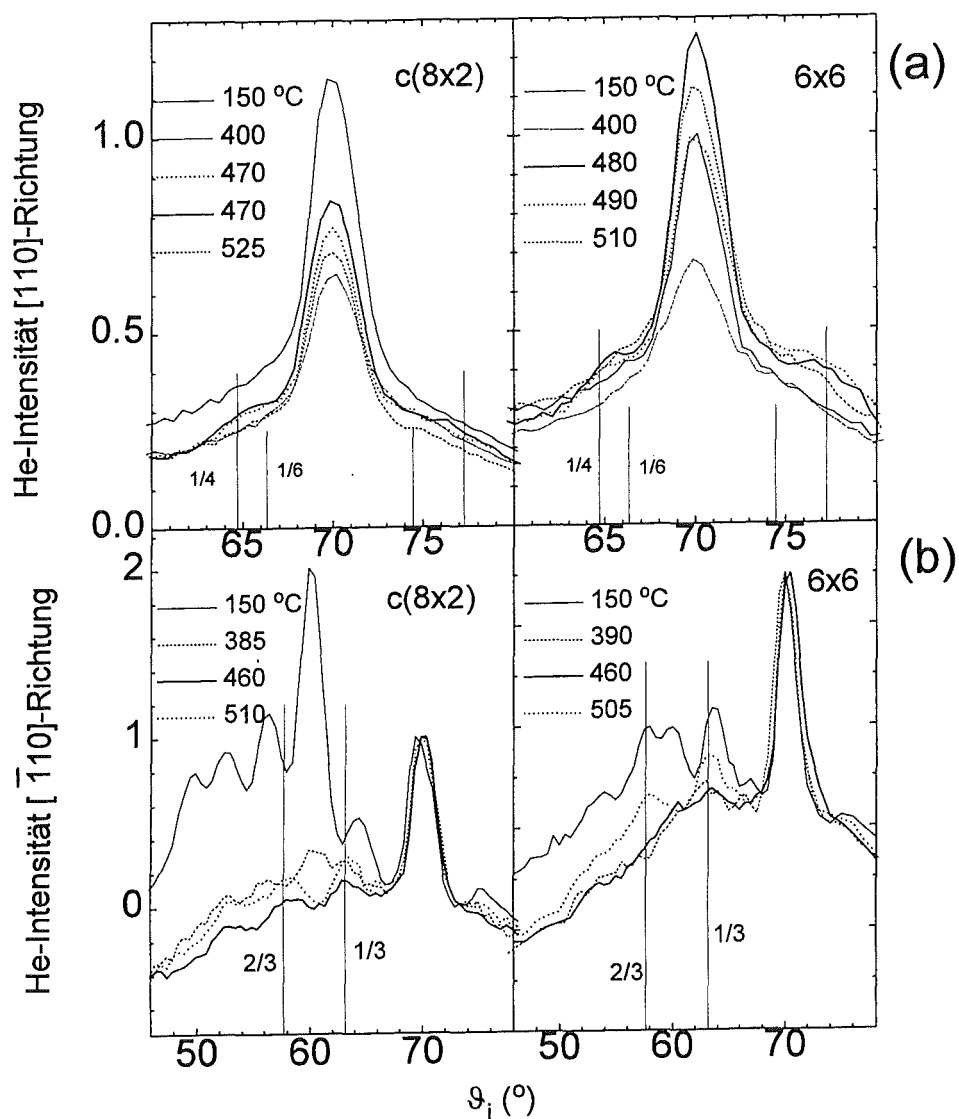


Abbildung 6.3: **Beugungsprofile nach Anlassen auf verschiedene Temperaturen.** Beugungsprofile nach Begasung von 4000 L und Anlassen auf angegebene Temperaturen und Abkühlen auf Raumtemperatur in $[110]$ -Richtung (a) und $\bar{1}10$ -Richtung (b)

von gleicher Größenordnung wie die Genauigkeit der Temperaturkalibrierung. Die Profile in Abb. 6.3 (b) sind auf die spekulare Intensität normiert, um einen Vergleich der Peakformen zu vereinfachen.

Die Beugungsprofile nach Heizen bis 150°C sind im wesentlichen identisch mit den bei Raumtemperatur auf der sauerstofffreien Fläche gemessenen. Eine Ausnahme stellt die Tatsache dar, daß der 1/6-zahlige Peak auf der (6x6)-rekonstruierter Fläche in [110]-Richtung fehlt (vergleiche Abschnitt 5). Bei Heizen auf Temperaturen zwischen 380°C und 400°C verschwindet die Struktur auf der Probe vollständig, nur die Peaks nullter Ordnung bleiben sichtbar, Peaks höherer Ordnung sind auf kleinere Buckel reduziert (wie bei der c(8x2)-Rekonstruktion) oder verschwinden im Untergrund (wie bei der 6x6-Rekonstruktion). Prozeßschritt II scheint also von einem Verlust der Ordnung bis hin zu einem ungeordneten Zustand geprägt zu sein.

Bei weiterem Heizen der Probe erscheinen neue Details in den Profilen: Buckel auf n/3-Positionen in $[\bar{1}10]$ -Richtung und ein kleinerer Buckel auf 1/4-Position in [110]-Richtung. Auf der ursprünglichen c(8x2)-rekonstruierten Fläche waren die n/3-Peaks bereits beim Heizen bis zum Maximum in [110]-Richtung ($\sim 460^\circ\text{C}$) zu erkennen, wogegen diese Buckel auf der ursprünglichen (6x6)-Rekonstruktion erst beim Heizen bis zu einer Temperatur oberhalb 460°C auftreten. In beiden Fällen bleiben diese Buckel bis zum zweiten Anlaßpeak in [110]-Richtung sichtbar ($\sim 505^\circ\text{C}$ bis 510°C). Der 1/4-zahlige Peak in [110]-Richtung ist am deutlichsten nach Heizen bis zum ersten Maximum der Meßkurve in diese Richtung zu erkennen ($\sim 470^\circ\text{C}$ bis 480°C) oder beim Minimum gerade dahinter (490°C). Heizt man bis zum zweiten Maximum (510°C), werden die Peaks intensitätsschwächer und sind bei dem folgenden Minimum (525°C) komplett verschwunden. Schließlich erhält man bei noch höheren Anlaßtemperaturen die gut geordnete c(8x2)-Struktur zurück. Offensichtlich findet bei den Anlaßschritten III und IV ein komplexer Umordnungsprozeß statt, der zumindest einen, aber wahrscheinlich mehrere Zwischenstrukturen mit einer (3xn)- und/oder (nx4)-Periodizität enthält. Diese Strukturen können ähnlich den auf der adsorbatfreien GaAs(100)-Fläche beobachteten c(2x8)-, (nx6)- oder der (3x1)-Rekonstruktion [86] (die beim Wachstum beobachtet wird und arsenreich ist) sein. Um diesen Aspekt detaillierter zu diskutieren, müßten Kenntnisse darüber vorhanden sein, wie die Sauerstoffbedeckung während des Anlassens variiert.

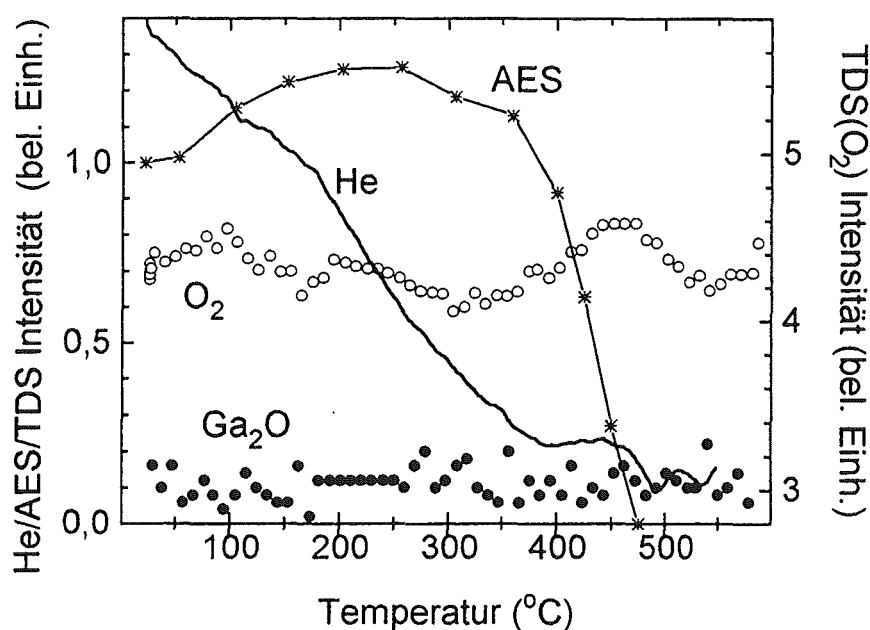


Abbildung 6.4: **Sauerstoffdesorption.** Zusammenstellung von AES (O(510 eV))-Peakintensität (Sterne), TDS-Signalen mit $m=154$, Ga₂O (volle Kreise) und $m=32$, O₂ (offene Kreise) und spekularer He-Streuung in [110]-Richtung (durchgezogene Linie) nach Begasung von $1,5 \times 10^4$ L. Die Heizrate war bei TDS 7-mal schneller.

6.3 Sauerstoffdesorption

Um die oben diskutierten Strukturänderungen mit der Desorption des Sauerstoffs zu korrelieren, wurden AES- und TDS-Experimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.4 mit einer He-Anlaßkurve zusammengestellt. Für die AES-Daten wurde eine mit Sauerstoff belegte c(8x2)-Probe geheizt. Bei der Aufnahme des Sauerstoffpeaks (510 eV) wurde die jeweilige Temperatur für die Dauer einer Messung (etwa 30 s) konstant gehalten. Aufgetragen ist die Peakintensität. Die Messung zeigt, daß die Sauerstoffdesorption in etwa mit Anlaßprozeß III zusammenfällt, d.h. sie beginnt bei ca. 380°C und der gesamte mit dem AES nachweisbare Sauerstoff ist vor dem Minimum der He-Anlaßkurve desorbiert. Die Heizrate bei den beiden Experimenten ist allerdings stark unterschiedlich, außerdem ist der Sauerstoff beim AES-Experiment vor der Desorption einer hohen Dosis Elektronen ausgesetzt. Das macht den direkten Vergleich von AES- und He-Daten schwierig. Deshalb wurde ein separates Kontrollexperiment durchgeführt. Eine mit Sauerstoff begaste Probe wurde einmal bis zu dem Peak bei 450°C in der

He-Anlaßkurve, ein anderes Mal bis zu dem nachfolgenden Minimum geheizt. Danach wurde jeweils abgekühlt und die O(510 eV)-Linie aufgenommen. Es zeigte sich, daß beim Heizen bis zu dem Peak Sauerstoff auf der Probe nachweisbar ist, beim Heizen bis zum anschließenden Minimum jedoch nicht mehr. Die Sauerstoffdesorption vollzieht sich also beim dritten Anlaßprozeß, zwischen 380°C und 490°C. Das bedeutet, daß beim vierten Anlaßschritt (490°C bis 530°C) die Probe offenbar sauber ist, zumindest liegt die Sauerstoffbedeckung unter der Nachweisgrenze des AES (für Sauerstoff in etwa $0,5 \times 10^{-3}$ ML). Umordnungsprozesse zur c(8x2)-Struktur treten bei diesen Temperaturen allerdings noch nicht auf.

Laut Literatur sollte die Desorption des Sauerstoffs von Ga₂O-Desorption begleitet sein. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß kein Desorptionspeak bei Masse $m=154$ (entspricht Ga₂O) beobachtet wurde. Kapitel 7 zeigt, daß mit anderen Adsorptionsbedingungen (beispielsweise Düsenstrahladsorption aus der heißen Düse) ein Ga₂O-Peak beobachtet wird, der etwa die Höhe von 4 auf der linken Skala (Abb. 6.4) hätte. Das zeigt, daß man auf Ga₂O-Desorption äußerst empfindlich ist. Das Fehlen dieser Desorptionsspezies in diesem Fall kann also auf die im Vergleich zur Literatur unterschiedliche Präparation der Sauerstoffschicht zurückgeführt werden. Durch die Düsenstrahladsorption mit $E_{kin}(O_2)=260$ meV wird offensichtlich ein anderer chemisorbierter Zustand erzeugt als der, den andere Arbeitsgruppen, meist mittels Gasphasenadsorption, erzeugt haben.

Da keine Ga₂O-Desorption gefunden wurde, wurde nach anderen desorbierenden Spezies gesucht (AsO, O₂, ...). Als einzige wurde O₂ gefunden. Die Statistik der Messung ist allerdings wegen des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses von $\sim 0,1$ sehr schlecht (vgl. Kapitel 3). Eine vernünftige Kurve konnte nur durch Mitteln über benachbarte Datenpunkte erhalten werden. Dadurch liegt die Temperaturauflösung nur bei $\sim 50^\circ\text{C}$. Der Sauerstoffdesorptionspeak liegt bei etwa 460°C. Außerdem gibt es Anzeichen für eine Sauerstoffdesorption bei etwa 100°C [36], was allerdings nicht durch AES gestützt wird.

Der Desorptionspeak ist breit, und er liegt bei etwas höheren Temperaturen als aufgrund der AES-Messungen vermutet. Dennoch ist dieses Experiment, vor allem wegen der großen Heizrate (2°C/s) und der schlechten Temperaturauflösung, nicht im Konflikt zu der Schlußfolgerung, daß sich bei Anlaßschritt IV kein Sauer-

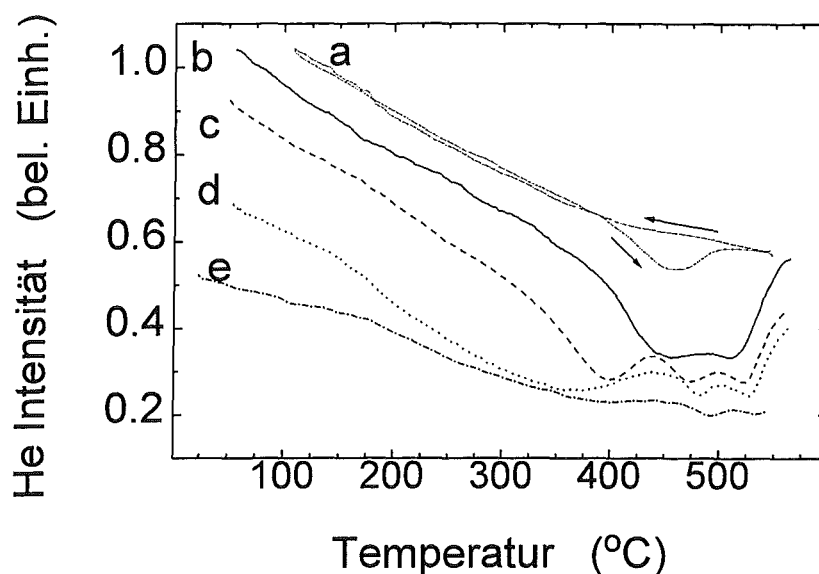


Abbildung 6.5: Anlaßverhalten in Abhängigkeit der Bedeckung. Anlaßverhalten in $[110]$ -Richtung auf der $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion der adsorbatfreien Fläche (a); Heizen, Kühlen durch Pfeilrichtung gekennzeichnet; nach Begasung von 40 L (b); 400 L (c); 4000 L (d); $1,6 \times 10^4$ L (e); Heizrate $0,3^\circ \text{C/s}$.

stoff mehr auf der Oberfläche befindet. Die Beobachtung der O_2 -Desorption läßt vermuten, daß der Sauerstoff *molekular* adsorbiert war [36].

6.4 Abhängigkeit von der Begasung

Bis jetzt wurden ausschließlich Proben betrachtet, die vorher relativ hohen Begasungen ausgesetzt waren. Das oben beschriebene Szenario, die Ausbildung von Unordnung in dem Temperaturbereich von 150 bis 380°C (Anlaßprozeß II) und die Umordnung, die zur Ausbildung von Zwischenstrukturen in dem Temperaturbereich von 380 bis 530°C (Anlaßprozeß IV) führt, wird aber auch schon für recht kleine Begasungen beobachtet. Abb. 6.5 zeigt Anlaßkurven ($0,3^\circ \text{C/s}$), gemessen auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche, die mit 40 L, 400 L, 4000 L und 16000 L begast wurde. Zudem ist eine Abkühlkurve, bei der schnell abgekühlt wurde ($\sim 1,6^\circ \text{C/s}$ bei 450°C), dargestellt. Wie in Kapitel 4 diskutiert, entspricht das Minimum in der Anlaßkurve auf adsorbatfreier Fläche einer teilweisen Umordnung der $c(8 \times 2)$ - in die ungeordnete (6×6) -Rekonstruktion. Im wesentlichen ist keine Umordnung zu beobachten, wenn die Temperatur mit einer höheren Rate variiert

wird (siehe Abkühlkurve). Unter 350°C bis 400°C verlaufen die Kurven nahezu identisch, ein Anzeichen dafür, daß die $c(8 \times 2)$ -Struktur in diesem Temperaturbereich kinetisch stabilisiert wird. Sauerstoffbegasung führt zu einer Erniedrigung der Temperatur, bei der diese Art der Umordnung einsetzt. Schon bei einer Begasung von nur 40 L (Kurve b) verschiebt sich das Minimum um etwa 50°C zu tieferen Temperaturen, die Umordnung setzt früher ein als auf der nicht begasten Obeffläche (Kurve a). Bei steigender Begasung fällt diese Temperatur weiter bis auf Werte zwischen 150°C und 200°C, wie man an den Kurven (d) und (e) sehen kann. Offensichtlich wirkt der Sauerstoff gegen die kinetische Hemmung dieses Umordnungsprozesses.

Wie oben bereits diskutiert, zeigen die beiden Maxima der Heizkurve in $[1,1,0]$ -Richtung zwischen 380 und 530°C (Anlaßprozeß III und IV) an, daß sich Zwischenstrukturen ($nx4$ - und/oder $3xn$ -Strukturen) ausbilden. Schließt man von der Höhe des Maximums im Vergleich zu dem folgenden Minimum auf den Grad der Ausbildung der Struktur, erkennt man, daß die Struktur bei Begasungen von 400 L und 4000L (Kurve c und d) am besten ausgebildet wird. Für größere Begasungen sind die entsprechenden Maxima nicht so deutlich ausgebildet, woraus geschlossen werden kann, daß zu viel voradsorbierter Sauerstoff die Ausbildung der Zwischenstrukturen behindert (Kurve e).

Bei hohen Temperaturen ist die $c(8 \times 2)$ -Rekonstruktion die stabile Phase. Aus Kurve a kann entnommen werden, daß der Phasenübergang von der $c(8 \times 2)/6 \times 6$ -Mischphase, die beim Heizen ausgebildet wird, in die bei hohen Temperaturen stabile $c(8 \times 2)$ -Struktur etwa bei 500°C abgeschlossen ist. Bei einer mit Sauerstoff vorbelegten Fläche dagegen hat die Ausbildung der $c(8 \times 2)$ -Struktur bei 500°C noch gar nicht begonnen, obwohl der Sauerstoff bereits bei 490°C desorbiert ist. Das deutet darauf hin, daß die kinetische Hemmung für den Phasenübergang von der Zwischenstruktur, die auf mit Sauerstoff vorbelegten Flächen ausgebildet wird, zur $c(8 \times 2)$ -Struktur größer ist als der Phasenübergang, der in Kapitel 4 beschrieben wurde.

6.5 Mechanismus der Destabilisierung

In Kapitel 5 wurden zwei mögliche Adsorptionsplätze chemisorbierten Sauerstoffs auf $c(8 \times 2)$ - und ungeordnetem (6×6) -rekonstruierten GaAs(100) betrachtet. Hier wurde detailliert die Beschaffenheit des adsorbierten Sauerstoffs und seine Auswirkung auf die Struktur und strukturelle Phasenübergänge untersucht. Der Hauptunterschied zwischen den hier vorgestellten Resultaten und den aus der Literatur bekannten Ergebnissen ist, daß der Sauerstoff hier als O_2 desorbiert und kein Ga_2O gefunden wird, welches sonst ausschließlich beobachtet wird. Daraus kann geschlossen werden, daß hier der Sauerstoff in einem anderen Zustand vorliegt als bei Experimenten anderer Arbeitsgruppen [36, 42, 43]. Ursache ist die unterschiedliche Präparation der Adsorbatschicht. Die meisten Arbeitsgruppen adsorbieren den Sauerstoff aus der Gasphase. Hier wird, wie in Kapitel 3 beschrieben, aus einem Düsenstrahl adsorbiert. Die kinetische Energie der einfallenden Moleküle ist wesentlich höher als in der Gasphase, die innere Energie kleiner. Dieser Aspekt spielt auch im siebten Kapitel eine wichtige Rolle.

Die Beobachtung von desorbierenden O_2 -Molekülen läßt vermuten, daß der Sauerstoff molekular chemisorbiert ist. Der Sauerstoff destabilisiert die $c(8 \times 2)$ - und die ungeordnete (6×6) -Rekonstruktion bei Temperaturen über $150^\circ C$. Eine plausible Erklärung für diesen Effekt wäre folgende: Arsendimere werden bei Temperaturen von über $150^\circ C$ beweglich. Auf der sauberen GaAs(100)-Fläche wird das keine großen Konsequenzen haben, da die Ladungen der Dimer-Leerstellen [18, 19] bzw. der zusätzlichen As-Dimere [33] und die daraus resultierenden lokalen elektrischen Felder die Arsendimere hindern, sich allzu weit von ihrer ursprünglichen Position zu entfernen. Die Lebensdauer eines Arsen-Ad-Dimer mit dazugehöriger Leerstelle ist also kurz. Der Phasenübergang von der $c(8 \times 2)$ - zur ungeordneten (6×6) -Rekonstruktion verlangt allerdings (nach den vorgeschlagenen Strukturmodellen [18, 19]) Diffusion über längere Distanzen sowohl von Gallium- als auch Arsenadatom, somit also eine Trennung von Leerstellen und Adatompaaaren. Der Erwartung und Beobachtung nach verlangt dieser Prozeß eine wesentlich höhere Temperatur als $150^\circ C$.

Falls allerdings Sauerstoff auf der Probe präsent ist, könnte dieser die entstehenden Leerstellen füllen, bevor die Arsenadatome zurückgekehrt sind. Die Lebensdauer des Arsen-Ad-Dimeres wäre ungleich höher als im Fall ohne Sauerstoff-

präsenz.

Der Sauerstoff, gebunden als Molekül O_2^{2-} oder als zwei Atome O^{2-} , würde die Arsendimerleerstelle neutralisieren. Daraus würde eine Arsenübersättigung resultieren. Ein Phasenübergang zu einer Rekonstruktion, die einem größeren Arsen/Galliumkonzentrationsverhältnis entsprechen würde, ist aber kaum möglich, da dazu eine große Anzahl gebrochener Bindungen erforderlich wäre. Konsequenterweise entsteht Unordnung auf der Oberfläche. Ab 380°C setzt Sauerstoffdesorption ein, was nicht nur eine kleiner werdende Sauerstoffbedeckung zur Folge hat, sondern auch die Anzahl der freien Arsenadatome oder -dimere verringert. Oberhalb von 400°C werden dann wieder größere Umordnungsprozesse möglich. Bedingt durch die größere Arsen-Bedeckung wird dies in einigen Bereichen eine $c(2 \times 8)$ -Rekonstruktion hervorrufen oder nach Desorption von etwas Sauerstoff eine $(n \times 6)$ - oder (3×1) -ähnliche Rekonstruktion. Der Phasenübergang dieser Bereiche zu der bei hohen Temperaturen stabilen $c(8 \times 2)$ -Phase hat dann, wie beobachtet, eine höhere kinetische Barriere als der Phasenübergang der (6×6) - in die $c(8 \times 2)$ -Phase.

Kapitel 7

Oxidbildung und deren Manipulation

In Kapitel 5 und 6 wurden Experimente vorgestellt, bei denen der Sauerstoff aus dem kalten (=Raumtemperatur) Düsenstrahl angeboten wurde, die Probe hatte bei der Adsorption ebenfalls Raumtemperatur. Dadurch wurde ein Adsorptionszustand erzeugt, bei dem der Sauerstoff chemisorbiert vorliegt. Jetzt soll der Sauerstoff unter anderen experimentellen Bedingungen adsorbiert werden. Dabei sind die Probentemperatur bei der Adsorption und die kinetische Energie der Sauerstoffmoleküle variiert worden. Die Filme wurden teilweise nach der Präparation einem Elektronenbeschuß ausgesetzt. Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Gasphasenadsorptionskurven aufgenommen. Um den Zustand des Sauerstoffs auf der Probe zu charakterisieren, sind wie schon in den vorigen Kapiteln Strukturuntersuchungen mittels Heliumbeugung und Anlaßmessungen durchgeführt worden. Zusätzliche Informationen wurden aus AES- und TDS-Messungen gewonnen.

Es werden verschiedenartige Oxidzustände unterschieden und Mechanismen vorgeschlagen, wie und warum einzelne Zustände besetzt werden. Mit dieser Kenntnis ist es möglich, den Zustand des adsorbierten Sauerstoffs durch die Präparation gezielt zu manipulieren.

7.1 Sauerstoffadsorption

Der Sauerstoff wurde der GaAs(100)-Oberfläche entweder aus der Gasphase oder aus einem Düsenstrahl mit einem He/O₂-Gasgemisch unter einem festen Einfalls-

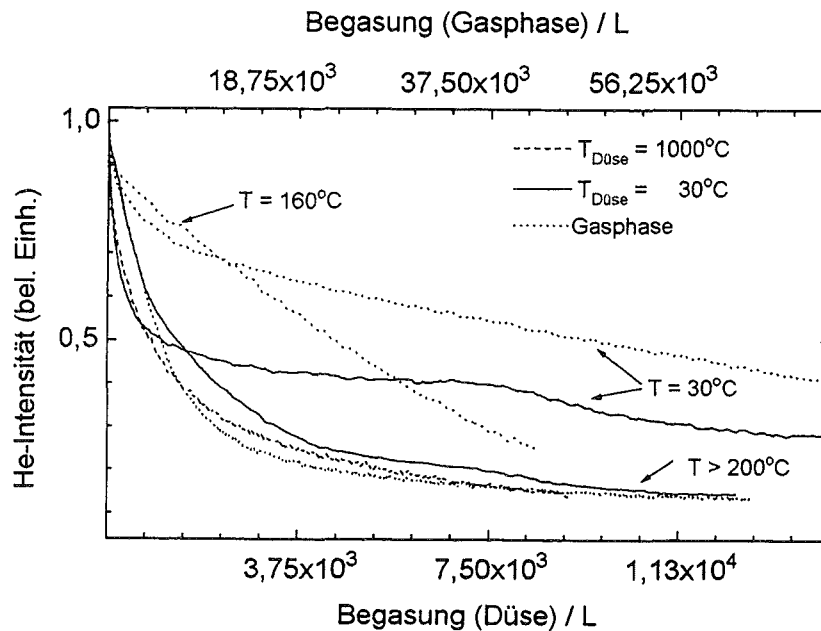


Abbildung 7.1: **Adsorptionskurven bei unterschiedlichen Begasungstechniken.** Spekulare He-Intensität entlang der $[110]$ -Richtung bei der Adsorption von Sauerstoff auf der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche. Der Sauerstoff wurde aus einer heißen Düse bei $T=30^\circ\text{C}$ (gestrichelt), aus einer kalten Düse bei $T=30$ und 400°C , (durchgezogen) und aus der Gasphase bei $T=30, 160$ und 220°C (gestrichelt) angeboten. Man beachte die unterschiedlichen Begasungsskalen für Gasphasen- und Strahladsorption.

winkel von 70° angeboten (identisch zu den Adsorptionsexperimenten zur Chemisorption). Die Düse wurde entweder auf Raumtemperatur gehalten, woraus eine kinetische Energie der Sauerstoffmoleküle von $E_{kin}=270\text{meV}$ ('kalte Düse') resultiert, oder auf ca. 1000 K aufgeheizt ($E_{kin}=720\text{meV}$ ('heiße Düse')), vergleiche Kapitel 3. Die Adsorption wurde bei verschiedenen Probertemperaturen durchgeführt. In Abb. 7.1 ist eine Auswahl typischer Adsorptionskurven dargestellt. Aufgetragen ist die spekulare He-Intensität entlang der $[110]$ -Richtung gegen die Begasung. Man beachte die unterschiedlichen Begasungsskalen für Gasphasen- und Düsenadsorption. Die unterschiedlichen Skalen wurden gewählt, um die Form der Kurven besser vergleichen zu können, denn die Signalabnahme im Fall der Gasphasenadsorption war signifikant langsamer.

Angemerkt sei weiterhin, daß die hier gezeigten Gasphasenadsorptionskurven

bei eingeschalteter Druckmeßröhre gemessen wurden. Das heiße Filament der Meßröhre beeinflusst das Experiment insofern, daß der Sauerstoff teilweise angeregt ist, bevor er adsorbiert. Bei Vergleichsmessungen mit ausgeschalteter Druckmeßröhre wurde eine identische Kurvenform beobachtet, allerdings betrug die Gesamtabnahme des Signals in den drei betrachteten Fällen (siehe Abb. 7.1) nur noch 50% der hier gezeigten. Der Verlauf der Adsorption ist also unabhängig davon, ob der Sauerstoff angeregt ist oder nicht. Gleichwohl scheint die Haftwahrscheinlichkeit bei der Präsenz von angeregtem Sauerstoff erhöht zu sein. Der Effekt ist verglichen mit dem, den Photonen ausüben können, als gering einzuschätzen. Dennoch zeigt dieser Aspekt einen weiteren Vorteil der Düsenstrahladsorption, denn zumindest bei kalter Düsenstrahladsorption ist die Präsenz von angeregtem Sauerstoff völlig ausgeschlossen.

Die Probentemperatur hat sowohl für Gasphasen- als auch Strahladsorption einen starken Einfluß auf das Adsorptionsverhalten. Die Adsorptionskurven für $T=30^{\circ}\text{C}$ sind charakteristisch für Temperaturen unter 150°C , der Temperatur, bei der Arsen mobil wird (vergleiche Kapitel 6). Bei Experimenten mit kalter Düse bei einer Probentemperatur von 30°C sind die in Kapitel 4 diskutierten zwei unterschiedlichen Chemisorptionszustände zu erkennen. Auch bei der Gasphasenadsorption scheinen zwei Prozesse beteiligt zu sein. Ein Prozeß verursacht eine exponentielle Abnahme der He-Streuintensität im Bereich kleinerer Begasungen, ein zweiter bewirkt im Bereich höherer Begasungen eine im beobachteten Bereich nahezu lineare Signalabnahme. Trotzdem kann aus dem gegenüber der Düsenstrahladsorption stark unterschiedlichen Verhalten geschlossen werden, daß es sich zumindest bei den Prozessen höherer Begasungen um völlig verschiedene Adsorptionsmechanismen handelt.

Bei Probentemperaturen von über 150°C ändert sich das Adsorptionsverhalten drastisch und wird für die drei Begasungsmethoden ähnlich. Bei dem Experiment mit kaltem Strahl kann bei höheren Temperaturen nicht mehr deutlich zwischen zwei Adsorptionsprozessen unterschieden werden, obwohl selbst bei $T=420^{\circ}\text{C}$ immer noch ein Rest des zweiten Prozesses in Form einer kleinen Beule in der Adsorptionskurve zu erkennen ist. Bei der Gasphasenadsorption wird die lineare Signalabnahme für höhere Probentemperaturen immer schneller ($T=160^{\circ}\text{C}$), schon bei $T=210^{\circ}\text{C}$ kann dieser Prozeß nicht mehr als separat unterscheidbares Phänomen identifiziert werden. Bei der Adsorption aus heißer Düse werden bei keiner Probentemperatur in mehrere Prozesse separierbare Effekte beobachtet.

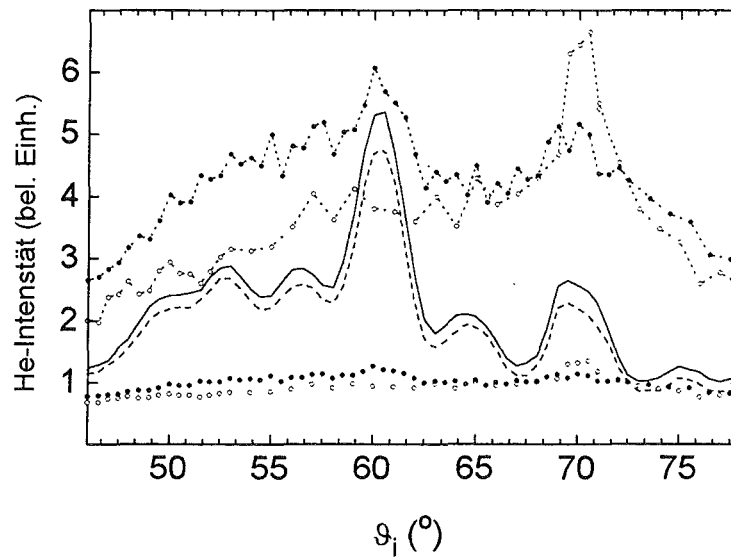


Abbildung 7.2: **Strukturverlust bei unterschiedlicher Begasung.** Heliumbeugungsprofile in $[\bar{1}10]$ -Richtung für die reine Fläche (durchgezogen), nach Begasung von 20000 L aus der kalten Düse bei $T=30^\circ\text{C}$ (gestrichelt), nach Begasung von 3500 L aus einer kalten Düse bei $T=420^\circ\text{C}$ (offene Kreise) und nach Begasung von 5000 L aus einer heißen Düse bei $T=30^\circ\text{C}$ (gefüllte Kreise). Die Profile mit dem offenen und gefüllten Kreisen sind zweimal dargestellt, einmal um den Faktor 7 vergrößert

Ein anderer in Abbildung 7.1 zu beobachtender Gesichtspunkt ist, daß das Sättigungsniveau des Signals im Fall der kalten Düsenstrahladsorption signifikant größer als in den anderen Experimenten ist. Obwohl bei den Gasphasenexperimenten mit $T=30^{\circ}\text{C}$ und $T=160^{\circ}\text{C}$ keine Sättigung erreicht wurde, scheint der Kurvenverlauf sich auf das Sättigungsniveau der heißen Düsenstrahladsorption und der Adsorptionsmessungen bei Probertemperaturen von $T>200^{\circ}\text{C}$ zu bewegen. Das höhere Sättigungsniveau bei der Adsorption aus kalter Düse zeigt, daß die Probe in diesem Fall nur teilweise mit Sauerstoff bedeckt ist. Der Sauerstoff adsorbiert nicht auf den Arsendimerreihen (vergleiche Modell aus Kapitel 4) und die Reihen werden durch derartige Begasung nicht zerstört, denn das Beugungsprofil in $[\bar{1}10]$ -Richtung (also senkrecht zu den Reihen) weist vor und nach der kalten Düsenadsorption kaum Unterschiede auf (siehe Abb. 7.2). Im Gegensatz dazu ist, selbst nach Vergrößern der Profile (gepunktete Kurven), bei heißer Düsenstrahladsorption und Adsorption bei hohen Probertemperaturen kaum noch ein Heliumbeugungssignal zu erkennen. Da, wie in Kapitel 3 bereits diskutiert, die Arsendimerreihen wesentlich für das Heliumbeugungssignal sind, ist in diesen Fällen davon auszugehen, daß die Reihen entweder mit Sauerstoff bedeckt sind oder wahrscheinlicher, daß die Ordnung in den Arsenreihen verloren geht. Die Sauerstoffsättigungsbedeckung wurde mittels der Augerintensitäten der Gallium- und Sauerstofflinie nach Gleichung 5.1 bestimmt. Für die Adsorption aus der kalten Düse ergab sich eine Bedeckung von $\theta_0=0,3\pm0,1$ ML, für die heiße Düse von $\theta_0=0,6\pm0,2$ ML (die Probertemperatur bei der Adsorption betrug jeweils 30°C).

Wie erwähnt, werden in Abb. 7.1 verschiedene Begasungsskalen benutzt, um einen Vergleich der Adsorptionskurven für Gasphasen- und Düsenstrahladsorption zu erleichtern, wobei sich die Adsorption aus der Gasphase wesentlich langsamer vollzieht. Das muß mit unterschiedlichen Haftwahrscheinlichkeiten s für die beiden Verfahren zusammenhängen. Bei Vergleich der unterschiedlichen Adsorptionsmethoden in bezug auf die Haftwahrscheinlichkeit muß man beachten, daß der diffuse Streuquerschnitt eines Adsorbates von der Energie der Heliumatome [6] und der Verteilung der Unordnung, die durch den Adsorptionsprozeß erzeugt wird, abhängt. Vernünftigerweise vergleicht man deshalb den Kurvenverlauf im Grenzfall kleinster Sauerstoffbedeckungen. Bei der kalten Düsenstrahladsorption beträgt die kinetische Energie der Heliumatome etwa 37 meV (vergleiche Kapitel

3.2), bei der Gasphasenadsorption 66 meV. Nach [6] ergibt sich für die kleinere kinetische Energie ein etwa doppelt so großer Streuquerschnitt wie für die höhere kinetische Energie. Deshalb ist davon auszugehen, daß die Anfangshaftwahrscheinlichkeit $s(\theta_0 \rightarrow 0)$ circa 2,5- bis 5-mal kleiner für die Gasphasen- als für die Strahladsorption ist. Die absolute Anfangshaftwahrscheinlichkeit für die kalte Düsenadsorption wurde mit $s=5 \times 10^{-5}$ bis 2×10^{-4} abgeschätzt. Mit AES wurde bei kleinsten Bedeckungen ein ähnlicher Wert gefunden (vergleiche Kapitel 5).

In den meisten Adsorptionsexperimenten wurde ein mehr oder weniger exponentieller Abfall der spekularen Heliumintensität bis zu einem Sättigungsniveau beobachtet. Ein derartiges Verhalten ist mit dem Überlappen der Streuquerschnitte der Adsorbate, wahrscheinlich verbunden mit einer kontinuierlichen Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit, zu erklären.

Der unterschiedliche Kurvenverlauf der Gasphasenadsorption, der sowohl bei $T=30^\circ\text{C}$ als auch bei $T=160^\circ\text{C}$ beobachtet wird, kann so allerdings nicht erklärt werden. Dieses Verhalten muß als eine drastische Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit zwischen Begasungen von 750 L und 7500 L gedeutet werden. Da die Abnahme von s mit einem Wechsel in der Geometrie der Adsorptionsplätze verbunden sein kann, kann die Abnahme der Haftwahrscheinlichkeit nur grob geschätzt werden. Die Abnahme wird bei der $T=160^\circ\text{C}$ etwa 10-mal, bei $T=30^\circ\text{C}$ etwa 30-mal kleiner sein. Von ähnlichen Werten berichtet auch [35].

7.2 Anlaßprozesse und Sauerstoffdesorption

In Kapitel 4 wurde das Anlaßverhalten der $c(8 \times 2)$ -rekonstruierten Fläche, die mit Sauerstoff aus der kalten Düse bei $T=30^\circ\text{C}$ begast wurde, ausführlich diskutiert. Das Anlaßverhalten für diesen Fall ist in Abb. 7.3 Kurve a gezeigt. Das Verhalten ändert sich bei Adsorption mit hohen Proben Temperaturen oder bei Adsorption aus dem heißen Strahl. Offensichtlich beobachtet man nur eine unwesentliche Änderung der Intensität (Kurve b und d) bis zu Temperaturen von $T=380^\circ\text{C}$, weil auf der Oberfläche schon bevor das Ausheilen beginnt, keine Ordnung mehr vorliegt (siehe 7.2). Der Umordnungsprozeß zwischen $T=380^\circ\text{C}$ und $T=480^\circ\text{C}$ (Prozeß III, der mit Umordnung und Desorption molekular gebundenen Sauerstoffs verbunden ist) scheint auch verschwunden zu sein. Dies wird durch eine starke Abnahme der Peakintensität in diesem Temperaturbereich bei Kur-

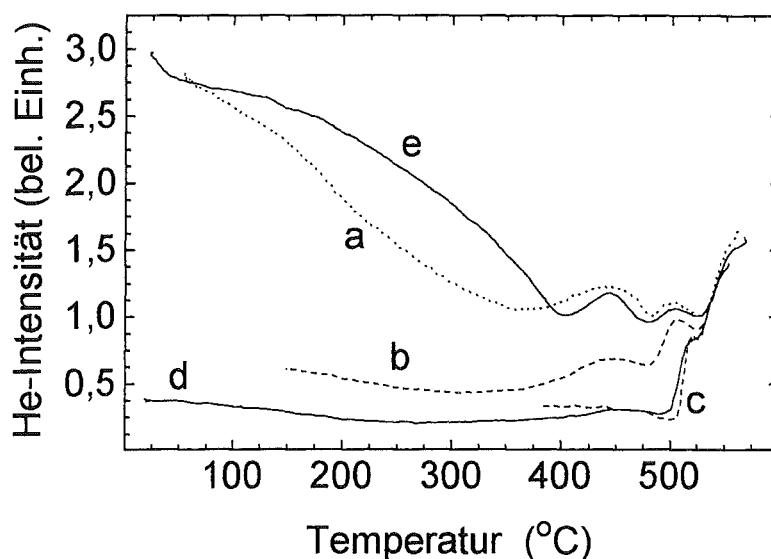


Abbildung 7.3: Anlaßkurven verschieden präparierter Oxidfilme. Spekulative He-Intensität in $[110]$ -Richtung in Abhängigkeit der Probertemperatur, jeweils aufgenommen nach Adsorption aus kalter Düse: (a) Probertemperatur $T=30^{\circ}\text{C}$, Begasung 4000 L, (b) $T=150^{\circ}\text{C}$, 10000 L, (c) $T=370^{\circ}\text{C}$, 6000 L; (d) aus der heißen Düse, $T=30^{\circ}\text{C}$, 5000 L; (e) Gasphasenadsorption bei $T=30^{\circ}\text{C}$, 15000 L (Heizrate jeweils $0,3^{\circ}\text{C/s}$).

ve b ($T=150^{\circ}\text{C}$; kalte Düsenstrahladsorption) und der fast völligen Abwesenheit des Anlaßprozesses III in den Kurven c und d ($T=370^{\circ}\text{C}$; kalte Düsenstrahladsorption bzw. Adsorption aus der heißen Düse) deutlich. Prozeß IV, der zweite Umordnungsschritt zwischen $T=480^{\circ}\text{C}$ und $T=530^{\circ}\text{C}$, scheint von den Adsorptionsbedingungen weitgehend unabhängig zu sein, denn er bleibt ständig präsent, rückt nur mit zunehmender anfänglicher Unordnung (Kurve c und d) zu größeren Temperaturen.

Der Grund für das unterschiedliche Anlaßverhalten nach Adsorption bei erhöhten Probertemperaturen oder bei Adsorption aus heißer Düse wird durch TDS-Experimente klar. Wird der Sauerstoff unter diesen Bedingungen adsorbiert, wird nicht wie im Fall der Adsorption aus kalter Düse molekularer Sauerstoff bei etwa 450°C beobachtet (siehe Kapitel 5), sondern intensitätsstarke Ga_2O - und As_2 -Desorptionspeaks bei etwa 505°C . Außerdem wird Desorption einer kleinen Menge Arsen bei etwa 420°C (siehe Abbildung 7.4) beobachtet. Man kann daraus

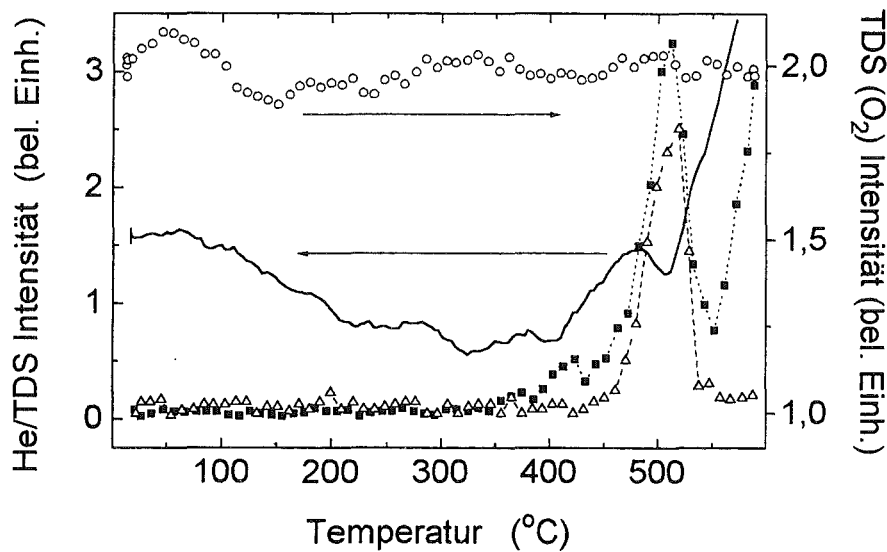


Abbildung 7.4: Vergleich von He-Anlaß- und TDS-Kurven. Es wurden 15000 L Sauerstoff aus heißer Düse bei $T=30^\circ\text{C}$ begast und TDS-Kurven für As_2 (volle Quadrate), Ga_2O (offene Dreiecke), O_2 (offene Kreise) aufgenommen. Spekulare He-Intensität in $[110]$ -Richtung wurde nach Begasung von 5000 L gemessen (durchgezogene Kurve). Heizrate jeweils 2°C/s .

schließen, daß der Sauerstoff dissoziativ adsorbiert, während er bei Begasung aus der kalten Düse molekular adsorbiert. Als Ga_2O adsorbierter Sauerstoff ist stärker an die Fläche gebunden als der molekular chemisorbierte, was aus der höheren Desorptionstemperatur ($\sim 50^\circ\text{C}$, bei gleicher Heizrate) geschlossen werden kann. Eine direkte Bestätigung der höheren Desorptionstemperatur liefert der Vergleich zwischen der spekularen He-Intensität und der TDS-Kurve bei gleicher Heizrate (2°C/s , Abb. 7.4). Man beobachtet, daß der Desorptionsspeak mit dem Anfang des steilen Anstiegs der He-Intensität zusammenfällt (auch Kurve c und d in Abb. 7.3). Dagegen ist die Desorption von O_2 im Minimum von $T=480^\circ\text{C}$ (Kurve a, Abb. 7.3) bereits abgeschlossen. Die Form der Anlaßkurve unterscheidet sich, vor allem bei Temperaturen von über 500°C , bedingt durch die langsamere Heizrate von der in Abbildung 7.4 dargestellten Kurve. Zusätzlich zum dissoziativ gebundenen Sauerstoff scheint auch noch molekular gebundener präsent zu sein, der schon bei recht tiefen Temperaturen von $T=50^\circ\text{C}$ desorbiert. Dieser sehr schwach gebundene Zustand wird auch von Ranke et al. [36] gefunden.

Das Anlaßverhalten der Kurve e in Abb. 7.3 (Gasphasenadsorption bei einer Proben­temperatur von 30°C) scheint sich von den beiden oben diskutierten Fällen deutlich zu unterscheiden. Für Temperaturen oberhalb von 400°C wird der Kurvenverlauf dem von Kurve a (kalte Düsenadsorption bei T=30°C) ähnlich, bei tieferen Temperaturen werden Abweichungen beobachtet. Die anfängliche Abnahme kann wiederum durch den Debye-Waller Effekt erklärt werden. Die Abweichung von diesem Verhalten beginnt bei wesentlich tieferen Temperaturen, nämlich bei 50°C. Die Signalabnahme wird weniger steil als die Debye-Waller bedingte. Die Ordnung auf der Fläche wird offensichtlich größer, was einerseits an der Desorption von molekularem Sauerstoff, andererseits am Ausheilen von Defekten, die bei der Adsorption erzeugt werden, liegen kann. Im zweiten Fall würde man erwarten, daß der beobachtete Kurvenverlauf Ähnlichkeiten mit dem heißen Düsenstrahl­experiment aufweist (Kurve d), was offensichtlich nicht der Fall ist. Der Vergleich ist allerdings nicht korrekt, weil im Fall der Gasphasenadsorption die Sauerstoffbedeckung wesentlich geringer ist.

Eine Möglichkeit herauszufinden, ob Desorption oder Ausheilen von Defekten der bestimmende Prozeß ist, sind TDS-Experimente: Man beobachtet nach Gasphasenadsorption bei einer Proben­temperatur von T=30°C einen kleinen As₂-Peak bei 500°C, Ga₂O-Desorption dagegen nicht. Das kann aber auch an der bereits erwähnten schwachen Auflösung des TDS liegen. Diese Experimente liefern somit keine Antwort auf die Frage. Deshalb wurden weitere Anlaßexperimente durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 7.5 dargestellt. Die Proben wurden jeweils bei Raumtemperatur begast: Einmal aus der Gasphase, aus dem heißen Strahl, wobei einmal bis zur Sättigung Sauerstoff angeboten wurde, das andere mal deutlich vor der Sättigung gestoppt wurde und aus der kalten Düse, wobei einmal die Probe in Anschluß an die Oxidation einem Elektronenbeschuß von (3keV, $10^{-4} \frac{mA \cdot s}{mm^2}$) ausgesetzt wurde, um Defekte zu erzeugen, das andere mal nicht. Im Gegensatz zur Abb. 7.3 sind die Kurven diesmal entlang der $[\bar{1}10]$ -Richtung aufgenommen. Der Grund dafür ist, daß man entlang dieser Richtung empfindlicher auf Sauerstoff induzierte Unordnung ist (Streuung bestimmt durch Beitrag der Arsenreihen) als auf Sauerstoff selbst.

Das Anlaßverhalten für Temperaturen über 400°C weist für die Kurven b (kalte Düsenstrahladsorption mit anschließendem Elektronenbeschuß), c (Gasphasenadsorption) und e (kalte Düsenstrahladsorption) Ähnlichkeiten auf. Das suggeriert,

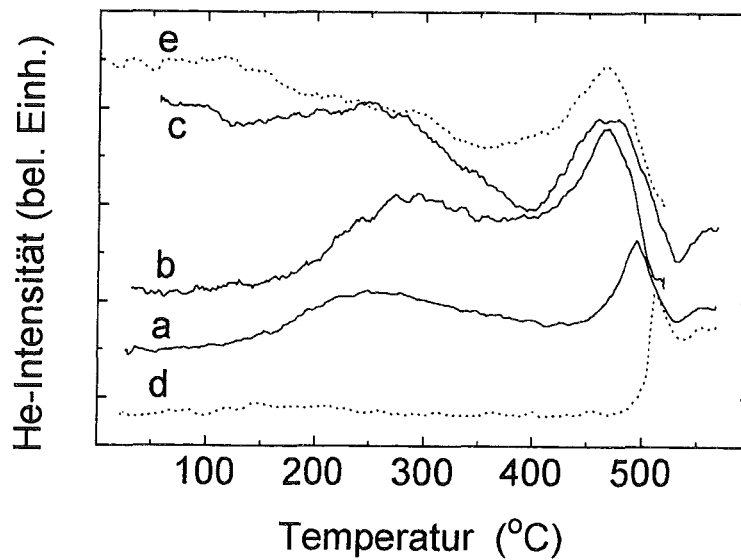


Abbildung 7.5: Anlaßkurven verschieden präparierter Oxidfilme. Anlaßmessungen in $[\bar{1}10]$ -Richtung nach Sauerstoffbegasung bei einer Probertemperatur von $T=30^\circ\text{C}$ (a) aus dem heißen Düsenstrahl (1000 L), (b) aus dem kalten Düsenstrahl (4000 L) mit anschließendem Elektronenbeschuß, (c) aus der Gasphase (15000 L), (d) aus dem heißen Düsenstrahl (5000 L), (e) aus dem kalten Strahl (4000 L). Heizrate jeweils $0,3^\circ\text{C/s}$.

daß in diesen Fällen ähnliche Prozesse wie Umordnung und Desorption molekularen Sauerstoffs stattfinden. Deutlich unterschiedlich sehen dagegen die Anlaufkurven der Proben aus, bei denen der Sauerstoff aus der heißen Düse adsorbiert wurde (und zwar unabhängig von der Begasungsdosis, Kurve a und d). Schon bei kleiner Begasungsdosis (Kurve a) liegt der entsprechende Peak bei höheren Temperaturen. Die Fläche scheint in einem Zwischenzustand zu sein, den man nach kalter (Kurve e) bzw. heißer (Kurve d) Düsenstrahladsorption erhält. Das deutet an, daß schon bei kleinen Begasungen aus dem heißen Strahl zumindest eine kleine Menge stark gebundenes Ga_2O gebildet wird.

Unter 400°C zeigen die Kurven a, b und c qualitativ gleiches Verhalten. Ein Signalanstieg ist zu verzeichnen, der mit dem Einsetzen von Ordnungsprozessen bei ansteigender Probentemperatur korreliert werden kann. Man beachte, daß derartige Prozesse in den Kurven d und e nicht beobachtet werden. Der Ordnungsprozeß erstreckt sich über einen sehr großen Temperaturbereich ($T=100^\circ\text{C}$ bis $T=300^\circ\text{C}$), eine Tatsache, die die Interpretation mit desorbierendem molekularem Sauerstoff unwahrscheinlich erscheinen läßt. Die wahrscheinlichere Erklärung ist hier, daß es sich um ausheilende Defekte handelt, also Defekte, die beim Adsorptionsprozeß selbst erzeugt werden. Das bedeutet, daß bei der Adsorption aus dem heißen Düsenstrahl, bei der Gasphasenadsorption und beim Elektronenbeschuß des molekular chemisorbierten Sauerstoffs ähnliche Defekte erzeugt werden.

Um einen besseren Überblick über die oben diskutierten Phänomene zu bekommen, werden diese noch einmal in einer Tabelle zusammengestellt.

7.3 Diskussion

Diese Ergebnisse können als Bestätigung und Erweiterung der schon früher erkannten Schlußfolgerung angesehen werden, daß die Adsorption von Sauerstoff auf $\text{GaAs}(100)$ äußerst sensitiv auf die experimentellen Bedingungen ist. Zu der bekannten Tatsache, daß die Oxidation empfindlich durch die Anwesenheit von Elektronen, Photonen und angeregtem Sauerstoff beeinflusst werden kann, wurde hier gezeigt, daß durch die Oberflächentemperatur und die Energie der adsorbierenden Moleküle die Oxidationsrate und der chemische Endzustand manipuliert werden kann.

Tabelle 7.1: **Übersicht.** s_{oo} ist die Anfangshaftwahrscheinlichkeit (bei kleinsten Bedeckungen) bei Begasung mit kalter Düse und einer Proben temperatur $T=30^\circ\text{C}$. Die Resultate in Klammern sind nicht direkt gemessen (unterhalb der Nachweisgrenze), werden aber aus dem im nächsten Abschnitt präsentierten Modell geschlossen. (+): nicht gesättigt in bezug auf Elektronenbeschuß, (*): bevor Sättigungsbelegung erreicht wurde. Bei der Gasphasenadsorption bei $T=30^\circ\text{C}$ wurden wie oben diskutiert zwei Prozesse unterschieden: (I) Prozeß im Grenzfall kleinster Bedeckungen; (II) Prozeß, der bei größeren Bedeckungen aktiv ist.

Präparation Pr.-Temp./ $^\circ\text{C}$	s/s_{oo}	Zustand nach Oxidation	Anlassen bis 400°C	desor- bierende Spezies	Desorp- tions- temp./ $^\circ\text{C}$
kalte Düse 30°C	1	geordnet	einsetzende Unordnung	O_2	450
kalte Düse/ Elektronen 30°C	-	ungeordnet ⁺	einsetzende Unordnung ⁺	(O_2)	(450)
kalte Düse 400°C	0,5-1	ungeordnet	-	As_2 , Ga_2O	500
heiße Düse 30°C	1-5	ungeordnet	einsetzende Ordnung*	As_2 , $\text{Ga}_2\text{O}/\text{O}_2$	500/ 75
Gasphase 30°C (I)	0,2-0,5	(geordnet)	einsetzende Unordnung	(O_2)	(450)
(II)	$\leq 0,3$	(ungeordnet)	einsetzende Ordnung*	As_2 , (Ga_2O)	500
Gasphase 220°C	0,2-0,5	ungeordnet	-	As_2 , Ga_2O	500

Es werden Anzeichen für drei chemisch unterschiedliche Zustände des Sauerstoffs gefunden. Einer dieser Zustände, bei dem der Sauerstoff molekular bei einer Proben temperatur von etwa 450°C desorbiert, wurde von anderen Autoren nicht gefunden. Der Zustand wird durch Adsorption aus einer kalten Düse unter einem Einfallswinkel von 70° und einer Proben temperatur von 30°C erzeugt. Außerdem scheint dieser Zustand auch bei Adsorption aus der Gasphase, bei ebenfalls 30°C Proben temperatur und nicht allzu großen Begasungen (< 5000 L) präsent zu sein. Dies wird durch die Ähnlichkeit des Anlaßverhaltens der beiden Zustände bei Temperaturen von über 400°C und durch die Tatsache, daß in diesen beiden Fällen keine Ga_2O -Desorption beobachtet wird, suggeriert. Die Sättigungsbelegung, die Adsorptionsplätze und der Mechanismus, der die zwei unterschiedlichen Adsorptionsprozesse erklärt, wurde ausführlich in Kapitel 4 diskutiert.

Der zweite Adsorptionszustand wurde von anderen Autoren ebenfalls beobachtet [36, 42, 43, 44, 45]. Der Sauerstoff desorbiert als Ga_2O begleitet von As_2 -Desorption fast ausschließlich im gleichen Temperaturbereich. Es wird aber, ähnlich wie in [42], zusätzlich As_2 -Desorption bei tieferen Temperaturen beobachtet, ein zweiter Ga_2O -Desorptionsspeak, von dem dieser Autor berichtet, wurde aber nicht gefunden. Adsorption in diesen Zustand vollzieht sich, wenn der Sauerstoff bei erhöhter Proben temperatur oder mit heißer Düse angeboten wird. Es scheint auch nach Gasphasenadsorption von etwa 15000 L bei Raumtemperatur etwas Sauerstoff in diesem Zustand vorzuliegen, wie ein kleiner As_2 -Desorptionsspeak andeutet. Die für diesen Zustand charakteristische Ga_2O -Desorption wird allerdings nicht beobachtet. Andere Autoren berichten von einer Ga_2O -Desorption nach einer Begasung aus der Gasphase bei Raumtemperatur. Dabei wurden aber wesentlich höhere Begasungen verwendet (10^5 L [36] bzw. 10^6 L [42]). Mit AES und den Annahmen aus Formel 5.1 wurde die Sättigungsbelegung für diesen Zustand mit $\theta_0 = 0,6 \pm 0,2$ ML abgeschätzt, was sehr gut mit den in [36] angegebenen 0,4 ML und den 0,5 ML von [42] übereinstimmt. Auch mit einem Wert von 0,48 ML [39] erhält man eine Übereinstimmung, dieser Wert wurde aber bei wesentlich höheren Begasungen von bis zu 10^{10} L gefunden. Bei 10^6 L Begasung fand jener Autor eine 2-3 mal kleinere Bedeckung, die der Sättigungsbelegung des molekular chemisorbierten Sauerstoffs entsprechen würde. Der Vergleich von hier präsentierten und früheren Arbeiten (auch untereinander) scheint vernünftig, obwohl einige Abweichungen existieren, die schwer zu erklären sind (Ga_2O -Desorption

[42], Sättigungsbedeckung [39]).

Bei den hier vorgestellten Experimenten wurden keine Methoden verwendet, die empfindlich auf spezifische Bindungszustände des Sauerstoffs sind. Mit XPS-Messungen werden oft Gallium-Oxide gefunden (vorwiegend Ga_2O_3 und/oder Ga_2O [42, 45, 43]). Dies bedeutet, daß der Sauerstoff dissoziativ adsorbiert ist. Außerdem wird von Anzeichen für die Bildung von As_2O_3 [42] und von einem zweiten Zustand berichtet, der als AsO [42], also als an Gallium-Oxide gebundenes Arsen [44], oder als elementares Arsen interpretiert wird [46, 47]. Die Bildung von nicht allzuviel Arsen könnte mit der Tatsache konsistent sein, daß im TDS kein Arsen-Oxid gesehen wird [42]. Vielleicht ist die Beobachtung von As_2O_3 jedoch nur ein Artefakt von XPS, denn wie in [46, 47] diskutiert wird, können Röntgenstrahlen für die Bildung von Arsen-Oxiden verantwortlich sein.

Abschließend wurde ein dritter, sehr schwach molekular gebundener Zustand gefunden. Desorption aus diesem Zustand findet bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C statt, der Sauerstoff verläßt die Probe als O_2 . Die Präsenz dieses Zustandes war bei kalter Düsenadsorption und einer Probentemperatur von 30°C am wenigsten ausgeprägt. Das läßt schließen, daß der dritte Zustand verstärkt in Verbindung mit dissoziativer Adsorption auftritt, schwach molekular gebundener und dissoziativer Zustand also korreliert auftreten (eine recht gewagte Schlußfolgerung, weil die Auflösung des benutzten TDS-Experimentes gerade in bezug auf die Detektion von O_2 recht bescheiden ist). In [36] wird von wesentlich klareren Anzeichen eines schwach und molekular gebundenen Zustandes berichtet. Die Autoren beobachteten außerdem, daß die Desorption aus diesem Zustand von AsO -Desorption begleitet ist, woraus sie schlossen, daß O_2 an Arsen gebunden ist.

Die oben beschriebenen Experimente legen die Schlußfolgerung nahe, daß dissoziative Adsorption mit Unordnung auf der Oberfläche während der Adsorption korreliert ist (vergleiche Tabelle). Im Gegensatz dazu hat der Ordnungsgrad der Oberfläche nach der Adsorption, der beispielsweise durch Heizen der Probe auf über 150°C variiert werden kann, keinen Einfluß auf den Bindungszustand des Sauerstoffs. Auch Unordnung, die durch Elektronenbeschuß einer sauerstoffbedeckten Fläche induziert wird, scheint keinen Effekt auf die Art der Bindung zu haben. Das Anlaßverhalten für Temperaturen über 380°C, das in diesem Fall

gefunden wird, ist zu dem ohne Elektronenbeschuß ähnlich, zu dem, bei dem der Sauerstoff dissoziiert (heiße Düse), allerdings nicht. Bestrahlung scheint die Adsorption aber trotzdem auch nachträglich zu beeinflussen [36].

Ein relativ einfacher Prozeß, bei dem Unordnung auf einer sauerstoffbedeckten Oberfläche erzeugt wird, wurde in Kapitel 6 beschrieben. Als erster Schritt wird in der Arsendimerreihe eine Leerstelle erzeugt, die dann im zweiten Schritt mit einem Sauerstoffmolekül wieder aufgefüllt und damit auch ladungsmäßig neutralisiert wird. Da derartig aufgefüllte Leerstellen keine Ladungen mehr tragen, können die Arsendimere relativ frei diffundieren und sich in energetisch günstigeren Strukturen neu anordnen. Die Erzeugung einer Leerstelle benötigt Energie, und zwar die Energie, mit der die nötigen Bindungen im Dimerkettenverband gebrochen werden, und die Energie, die nötig ist um das Dimer wegzubewegen. Mögliche Energiequellen sind die Oberflächentemperatur, Elektronen, Photonen, angeregt einfallender Sauerstoff oder die Energie, die bei der O_2 -Dissoziation frei wird. Prinzipiell könnten auch die Translations- und die innere (Rotations- und Vibrations-) Energie der aus dem Düsenstrahl einfallenden Moleküle zur Erzeugung von Leerstellen beitragen, obwohl es sich dabei im allgemeinen um sehr niedrige Energien handelt. Die Stabilität dieser Leerstellen wird von dem Verhältnis der Anzahl der Leerstellen, die von einem Sauerstoffmolekül oder -atom besetzt werden, zu der Anzahl der Arsendimere bzw. -atome, die den Umkehrprozeß vollziehen, abhängen. Dieses Gleichgewicht wiederum wird sehr empfindlich von der Oberflächentemperatur und der Stabilität der Zwischenstruktur, die mit den überzähligen Arsenatomen ausgebildet wird, abhängen. Eine Erhöhung der Oberflächentemperatur würde zu einer Umordnung der aus dem Verbund gelösten As-Atome zu einer energetisch günstigeren Anordnung führen. Die ursprüngliche Anordnung war energetisch günstig, d.h. einige Atome kehren zu alten Positionen zurück und stellen diese Ordnung wieder her.

Ist die Erzeugung von Leerstellen direkt durch die einfallenden Moleküle induziert, kann die Dissoziation der Moleküle, das Erzeugen und die Stabilisierung einer Leerstelle als ein Prozeß angesehen werden. Wird die Energie zur Erzeugung der Defektstelle aber von einer anderen Quelle bereitgestellt (Oberflächentemperatur, Elektronen, Photonen), braucht man mindestens drei Prozeßschritte:

- Erzeugung der Defektstelle

- Stabilisierung der Defektstelle durch voradsorbierten Sauerstoff
- Dissoziation des Sauerstoffs, der auf ein Defekt trifft

Wie in Kapitel 6 berichtet, dissoziiert der Sauerstoff bei Bedeckungen von unter 0,3 ML (Sättigungsbelegung bei Probentemperatur 30°C und kalter Düsenstrahladsorption) nicht an Defekten, die thermisch erzeugt wurden. Trotzdem wäre ein solcher Prozeß (die Dissoziation von bereits molekular adsorbiertem Sauerstoff) ein möglicher Mechanismus, der auch schon in ähnlicher Weise von [36] vorgeschlagen wurde. Aber eben nur bei höheren Bedeckungen. In diesem Fall ist anzunehmen, daß durch die Präsenz der Defektstellen lokal höhere Bedeckungen auftreten.

Die Düsenstrahlexperimente sind konsistent mit dem diskutierten Mechanismus. Bei erhöhten Probentemperaturen können Defektstellen durch thermische Aktivierung und, im Fall der Adsorption aus der heißen Düse, direkt durch die Energie der einfallenden Moleküle erzeugt werden. An den Defektstellen dissoziiert der Sauerstoff. Die Sauerstoffatome schieben die Sauerstoffmoleküle von ihren Galliumplätzen (beispielsweise hin zu Arsen, das aus den Ketten entfernt wurde [36]). Dies veranlaßt den molekularen Sauerstoff dazu, bereits bei äußerst niedrigen Temperaturen von nur 50-100°C zu desorbieren. Im Fall der Adsorption aus der kalten Düse ist die Energie der einfallenden Moleküle zu gering, es gibt keine Quelle die Moleküle anzuregen. Falls Defektstellenerzeugung durch thermische Aktivierung unterdrückt ist ($T \leq 150^\circ\text{C}$), gibt es keinerlei Stellen, wo Dissoziation stattfinden kann.

Die Gasphasenexperimente scheinen schwieriger zu erklären zu sein. Man kann nicht ausschließen, daß noch angeregter Sauerstoff in der Gasphase vorhanden ist, denn das Ausschalten aller heißen Filamente während dem Experiment ist nicht möglich. Dieser angeregte Sauerstoff könnte eine Quelle zur Erzeugung von Defektstellen sein. Trotzdem würde das nicht allein der Grund für den völlig verschiedenartigen Verlauf der Adsorptionskurven 7.1 erklären. Die Messungen scheinen eher auf ein recht kompliziertes Verhalten des Haftkoeffizienten s von Sauerstoff hinzuweisen. Die Experimente zeigen, daß s von der Einfallenergie der Moleküle abhängt (vergleiche Tabelle). Um den Verlauf der Gasphasenadsorptionskurve zu erklären, muß außerdem angenommen werden, daß s von der Sauerstoffbedeckung selbst und infolgedessen von der Defektstellendichte abhängt.

Dies macht sich besonders bei kleinen Einfallsenergien, also bei Adsorption aus der Gasphase bemerkbar.

7.4 Ausblick und mögliche technische Anwendungen

Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist die Gasphasenadsorption von Sauerstoff bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht (Photo-Oxidation) von besonderem technischen Interesse, weil auf diese Weise Oxide lateral strukturiert aufgetragen werden können, die entweder gegen Chlorätzten resistent sind oder auch nicht [10, 11]. Dies ermöglicht ohne Auftragen von Photolacken eine Mikrostrukturierung von GaAs im Vakuum. Die Experimente zur Adsorption und Desorption von Sauerstoff sind als erster Schritt zur Klärung der fundamentalen Prozesse, die bei der Photo-Oxidation stattfinden, zu verstehen. Die Untersuchungen mit dem Düsenstrahl führten zum Verständnis des Oxidationsmechanismus auf atomarer Skala. Ein Vergleich von Düsenstrahl- und Gasphasen-Untersuchungen gibt Hinweise auf die Prozesse, die bei der Gasphasenadsorption involviert sind. Einige Punkte konnten allerdings nicht eindeutig geklärt werden. So bleibt beispielsweise offen, warum die Haftwahrscheinlichkeiten für die Düsenstrahl- und Gasphasenadsorption unterschiedliche Bedeckungsabhängigkeit zeigen. Zudem müsste die Energieabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit untersucht werden. Als letzter Schritt müsste dann noch die Funktion der Photonen bei der Adsorption geklärt werden.

Trotz der noch offenen Fragen bietet der Mechanismus der durch Defektstellen induzierten, dissoziativen Adsorption mögliche Anwendungen im Bereich der lateralen Mikrostrukturierung. Durch intensiven Photonen- oder Elektronenbeschuss sollte es möglich sein, lokal Bereiche mit erhöhter Defektdichte zu präparieren. Das hat die Konsequenz, daß bei der Oxidation verschiedene Bindungszustände lokal strukturiert besetzt werden. Mit kommerziellen Elektronenkanonen ist es beispielsweise möglich, den Strahl auf einen Durchmesser von 100 Å zu fokussieren. In dieser Größenordnung könnten dann die Besetzungszustände variiert werden.

Eine Vielzahl technischer Anwendungen wäre für derart strukturiert präparier-

te Filme möglich. Es wäre beispielsweise denkbar, Ätztechniken zu entwickeln, die das Material in Bereichen, in denen der Sauerstoff chemisorbiert war, abtragen und dort, wo sich das Oxid (mit der sicherlich höheren Resistenz) befand, nicht. Auch der umgekehrte Fall, das Aufbringen von Material, ist technisch interessant. Man könnte sich vorstellen, daß es Materialien gibt, die auf den unterschiedlich präparierten Bereichen einen unterschiedlichen Haftkoeffizienten haben. Ein Aufbringen dieses Materials auf derart strukturierten Oxidfilmen würde dann verstärkt zu Wachstum in Bereichen mit erhöhtem Haftkoeffizienten führen.

Lokaler Materialabbau ist theoretisch auch ohne einen Ätzprozeß möglich. Man stelle sich vor, wiederum mit einem Elektronenstrahl Bereiche erhöhter Defektdichte zu präparieren und danach den Sauerstoff aus der kalten Düse zu adsorbieren. Dabei sollte sich in den Bereichen erhöhter Defektdichte das Oxid, in den anderen Bereichen der molekular chemisorbierte Zustand ausbilden. Anschließendes Tempern der Probe bis 450°C würde eine Desorption aus dem molekular chemisorbierten Zustand bewirken. Bei weiterem Tempern bis 500°C desorbiert dann Ga_2O und As_2 . Aus den Bereichen, in denen das Oxid vorlag, verschwindet beim Tempern also Material. Um allerdings ausreichend hohe Profilflanken zu präparieren, müßte dieser Vorgang häufig wiederholt werden.

Kapitel 8

Zusammenfassung

Die Streuung thermischer Heliumatome wurde eingesetzt, um die Struktur, die strukturellen Phasenübergänge und die Oxidation von GaAs(100) zu untersuchen. Der Grund, diese Methode anzuwenden ist, daß sie nahezu perfekt zerstörungsfrei arbeitet. Die Wechselwirkung thermischer Heliumatome mit der Probenoberfläche ist dermaßen schwach, daß davon auszugehen ist, daß die Sondeteilchen dieser Methode weder Einfluß auf die zu untersuchende Struktur, noch auf Adsorptionsprozesse haben.

Gezeigt wurde, daß Heliumstreuung auch auf, im Vergleich zu dichtgepackten Metalloberflächen, stärker korrigiertem GaAs(100) hervorragend dazu geeignet ist, Adsorptionsprozesse und Strukturänderungen auf der Probe zu verfolgen. Aus dem Vergleich von STM-Bildern und Heliumbeugungsspektren ist es nicht nur möglich, die Beugungsphänomene qualitativ zu verstehen, es ist auch zusätzliche Information über die Oberflächenstruktur möglich. Die Resultate auf der adsorbatfreien, galliumreichen GaAs(100)-Fläche im einzelnen:

- Ein reversibler Phasenübergang von einer $c(8 \times 2)$ - in eine ungeordnete (6×6) -Rekonstruktion wurde bei einer Probentemperatur von $T=450^\circ\text{C}$ beobachtet. Der Phasenübergang von der $c(8 \times 2)$ - hin zur (6×6) -Rekonstruktion vollzieht sich äußerst langsam ($\Delta t \geq 2000$ s), in die umgekehrte Richtung jedoch wesentlich schneller.
- Für die $c(8 \times 2)$ -Struktur zeigen die Heliumspektren eine $'4 \times 1'$ -Periodizität. Diese Spektren sind konsistent mit einem Strukturvorschlag von Skala et al. [19] und schließen einen Vorschlag von Biegelsen et al. [18] aus.

- Die Ergebnisse der Heliumbeugung für die (6x6)-Struktur sind im Einklang mit einer Modifikation eines von Biegelsen et al. [18] für eine (2x6)-Rekonstruktion vorgeschlagenen Strukturmodells. Bei diesem modifizierten Modell ergibt sich die 'Unordnung' (die mit LEED beobachtet wird) durch Fehlstellen. Werden diese an bestimmten Stellen in die Struktur eingefügt, ist diese auch konsistent mit einfachen Elektronen- bzw. Ladungsausgleichsrechnungen. Die 6-fache Periodizität in [110]-Richtung ergibt sich als direkte Konsequenz der vorgeschlagenen Reihenstruktur.
- Die Adsorption von Arsen kann mit Hilfe der spekularen Heliumstreuung verfolgt werden. Anhand eines Strukturvorschlags können Aussagen zu den Adsorptionsplätzen des Arsens in der Anfangsphase der Adsorption gemacht werden.
- Verfolgt man die Desorption von Arsen mit der spekularen He-Streuung erhält man aus der Meßkurve direkt Hinweise auf zahlreiche (in der Literatur bereits bekannte) Phasenübergänge. Die Untersuchung der einzelnen Rekonstruktionen mit He-Beugung ist möglich, es ist zu erwarten, ähnlich wie mittels RHEED, oszillatorisches Verhalten der He-Intensität beim langweisen Wachstum zu sehen.

Adsorbiert man Sauerstoff aus einem Düsenstrahl mit einer kinetischen Energie von 270 meV auf einer c(8x2)-rekonstruierten Probe bei 30°C, ergibt sich ein Adsorptionszustand, der bisher noch nicht beobachtet wurde. Der Sauerstoff scheint molekular chemisorbiert vorzuliegen. Die Adsorption vollzieht sich dabei in zwei Schritten, weshalb auf die Existenz von zwei unterschiedlichen Adsorbatplätzen geschlossen wird, die sich beide in galliumterminierten Bereichen der Oberfläche befinden und nacheinander aufgefüllt werden. Mit AES wird für diesen Zustand eine Sättigungsbelegung von 0,3 ML bestimmt, aus einem Struktur- und Adsorptionsplatzmodell, das aus He-Adsorptionskurven entwickelt wurde, eine von 0,25 ML. Tempert man die Probe bis $T=450^{\circ}\text{C}$, desorbiert der Sauerstoff molekular. Es wird im Gegensatz zu bisher bekannten Veröffentlichungen keine Desorption von Gallium-Oxiden gefunden. Das Verhalten beim Anlassen der Probe wurde mittels spekularer Heliumstreuung untersucht und läßt sich mit folgendem Szenario verstehen:

Bei Temperaturen von $T=150^{\circ}\text{C}$ werden Arsendimere beweglich. Anziehung durch

elektrische Ladungen von Leerstellen- und Adatomdimeren bewirken, daß der Abstand zwischen beiden nicht groß werden kann. Die Lebensdauer von Adatomdimer und dazugehöriger Defektstelle ist kurz. Ist allerdings Sauerstoff vorhanden, kann die Leerstelle aufgefüllt und die Struktur damit stabilisiert werden. Dadurch wird die Lebensdauer von freien Arsen-Adatomdimeren größer und Arsen beweglich. Die Folge ist eine Übersättigung mit Arsendimeren. Heizt man weiter bis zu Temperaturen von 350 bis 530°C, induziert die zu große Arsenkonzentration komplizierte Umstrukturierungen. Es scheint so, als stabilisiere sich mit zunehmender Sauerstoffdesorption (und damit verbundener Dimer-Leerstellen-Rekombination) eine (3xn)- und/oder eine (nx4)-Struktur. Diese Strukturen sind so stabil, daß die abschließende Umordnung zur c(8x2)-Rekonstruktion bei höheren Temperaturen beginnt als die Umordnung der (6x6)- zur c(8x2)-Struktur, die auf der adsorbatfreien Fläche beobachtet wird.

Neben dem bereits erwähnten, molekular chemisorbierten Sauerstoff wurden mit Heliumstreuung und TDS noch zwei weitere Zustände gefunden. Der eine davon wird als Gallium-Oxid interpretiert - der Sauerstoff desorbiert bei Temperaturen von 500°C als Ga_2O . Adsorption in diesen Zustand ist mit der Erzeugung von Defekten bei der Adsorption verbunden. Die Dissoziation von O_2 , die nötig ist um Gallium-Oxide zu bilden, ist durch Defekte induziert. Bei diesen Defekten könnte es sich um die mit Sauerstoff aufgefüllten Leerstellendimere handeln. Die Leerstellen (die ohne die Anwesenheit von Sauerstoff sehr kurzlebig sind) können durch thermische Aktivierung, durch Adsorption angeregter Moleküle oder durch Adsorption von Molekülen hoher kinetischer Energie erzeugt werden.

Der dritte Adsorptionszustand wird einer molekular adsorbierten O_2 -Spezies zugeordnet. Der Sauerstoff scheint, wie von Ranke et al. [36] vorgeschlagen, an Arsen gebunden zu sein. Anzeichen für eine Desorption aus diesem Zustand werden unterhalb einer Temperatur von 100°C gefunden. Dieser Zustand könnte dadurch entstehen, daß die chemisorbierten Moleküle durch den dissoziativ adsorbierten Sauerstoff von den Galliumplätzen zu den Arsendimerketten gedrückt werden.

Die Anwesenheit von speziellen Defekten bei der Adsorption scheint also einzig und allein entscheidend dafür zu sein, ob der Sauerstoff dissoziativ oder molekular adsorbiert. Dadurch kann einerseits verstanden werden, warum mit unterschied-

lichen Meßmethoden verschiedene Ergebnisse erhalten wurden (unterschiedliche Sondeteilchen verursachen unterschiedliche Defekte), andererseits kann durch unterschiedliche Adsorptionstechniken die Art und Anzahl der Defekte variiert werden, womit eine Manipulation des Adsorbatzustandes möglich scheint (und dieses sogar sehr lokal).

Literaturverzeichnis

- [1] R. Diehl, Ein Werkstoff macht Karriere, Fraunhofer Jahresbericht, 25-29 (1992)
- [2] H. Sakaki, Proc. Int. Symp. Foundation of Quantum Mechanics, Tokyo, 94 (1983)
- [3] F. Capasso, Science 235, 172 (1987)
- [4] R. David, Troisième cycle de la physique en suisse Romande (1990)
- [5] T. Engel und K.-H. Rieder, Structural Studies of Surfaces (Springer, Berlin, 1982)
- [6] B. Poelsema und G. Comsa, Scattering of Thermal Energy Atoms, ed. by G. Höhler (Springer, Berlin, 1989)
- [7] R. Kunkel, Dissertation Universität Bonn, Jül-Bericht 2526 (1991)
- [8] A.Y. Cho und J.R. Arthur, Prog. Solid State Chem. 10, 157 (1975)
- [9] K. Ploog in H.C. Freyhardt (Hrsg.): Crystals: Growth, Properties and Applications, 73 (Springer, Berlin, 1980)
- [10] M. Taneya, Y. Sugimoto, H. Hidaka und K. Akita, J. Appl. Phys. 67(9), 4297 (1990)
- [11] Y. Hiratani, Y. Ohki, Y. Sugimoto, K. Akita, M. Taneya und H. Hidaka, Jpn. J. Appl. Phys. 29(8), L1360 (1990)
- [12] V.M. Goldschmidt, Trans. Faraday Soc. 25, 253 (1929)
- [13] W. Kern, RCA Rev. 39, 278 (1978)
- [14] F. Jona, IBM Res. Dev. 9, 375 (1965)

- [15] P. Drahten, W. Ranke and K. Jacobi, *Surf. Sci.* 77, L162 (1978)
- [16] H. Farrell und C. Palmstrom, *J. Vac. Sci. Technol. B* 8, 903 (1990)
- [17] J.M. McCoy, U. Korte, P.A. Maksym und G. Meyer-Ehmsen, *Surf. Sci.* 261, 29 (1992)
- [18] D.K. Biegelsen, R.D. Bringans, J.E. Northrop und L.E. Schartz, *Phys. Rev. B* 41, 5701 (1990)
- [19] S.L. Skala, J.S. Hubacek, J.R. Tucker, J.W. Lyding, S.T. Chou und K.Y. Cheng, *Phys. Rev. B* 48, 9138 (1993)
- [20] M.D. Pashley, K.W. Haberern, W. Friday, J.M. Woodall und P.D. Kirchner, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2176 (1988)
- [21] M.D. Pashley, K.W. Haberern und J.M. Gaines, *Surf. Sci.* 267, 153 (1992)
- [22] L. Däweritz und R. Hey, *Surf. Sci.* 236, 15 (1990)
- [23] M.A. Menez, F.J. Palomares, M.T. Cuberes, M.L. Gonzales und F. Soria, *Surf. Sci.* 251/252, 145 (1991)
- [24] A.J. Van Bommel, J.E. Crombeen und T.G.J. Van Oirschot, *Surf. Sci.* 72, 95 (1978)
- [25] C. Tatsuyama, H. Ueba und T. Kondo, *Appl. Surf. Sci.* 33/34, 180 (1988)
- [26] D.J. Frankel, C. Yu, J.B. Harbison und H.H. Farrell, *J. Vac. Sci. Technol. B* 5, 1113 (1987)
- [27] C. Spindt, M. Yamada, P. Meissner, K. Miyano, T. Kendelewicz, A. Herrera-Gomez, W. Spicer und A. Arko, *Phys. Rev. B* 45, 11108 (1992)
- [28] P.K. Larsen, J.H. Neave, J.F. van der Veen, P.J. Dobson und B.A. Joyce, *Phys. Rev. B* 27, 4966 (1983)
- [29] R.Z. Bachrach, R.S. Bauer, P. Chiaradia und G.V. Hansson, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 335 (1981)
- [30] J. Falta, R.M. Tromp, M. Copel, G.D. Pettit und P.D. Kirchner, *Phys. Rev. B* 48, 5282 (1993)

-
- [31] J. Falta, R.M. Tromp, M. Copel, G.D. Pettit und P.D. Kirchner, Phys. Rev. Lett. 69, 3068 (1992)
- [32] G.X. Qian, R.M. Martin und D.J. Chadi, Phys Rev. B 38, 7649 (1988)
- [33] H.H. Farrell, J.P. Harbison und L.D. Peterson, J. Vac. Technol. B 5, 1482 (1987)
- [34] T. Torikai und M. Ogawa, in Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Devices and Materials, Kobe, Japan, edited by S. Namba, Business Center for Academic Societies Japan, 197 (Tokyo, Japan, 1984)
- [35] F. Barthels und W. Mönch, Surf.Sci. 143, 315 (1984)
- [36] W. Ranke und K. Jacobi, Surf.Sci. 81, 504 (1979)
- [37] R.P. Vasquez, B.F. Lewis und F.J. Grunthaner, Appl. Phys. Lett. 42, 756 (1983)
- [38] P. Pianetta, I. Lindau, C.M. Garner und W.E. Spicer, Phys. Rev.B 18, 2792 (1978)
- [39] P. Kraus, W. Nunes-Rodrigues und W.Mönch, Surf. Sci. 219, 107 (1989)
- [40] P. Moriarty, B. Murphy und G. Hughes, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4), 1099 (1993)
- [41] R. Ludeke und A. Koma, J. Vac. Sci.Technol. 13, 241 (1976)
- [42] K. Tone, M. Yamada, Y. Ide und Y. Katayama, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L721 (1992)
- [43] A. J. Spring Thorpe und P. Mandeville, J. Vac. Sci. Technol. B 6, 754 (1988)
- [44] S. Ingrey, W.M. Lau und N.S. McIntyre, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 984 (1986)
- [45] J. Olivier, J.P.Lndesman und F. Wyczisk, Inst. Phys. Conf. Ser. 112
- [46] S.G. Anderson, T. Komeda, J.M. Seo, C. Capasso, G.D. Waddill, P.J. Benning und J. H. Weaver, Phys. Rev. B 42, 5082 (1990)
- [47] J.M. Seo, S.G. Anderson, T. Komeda, C. Capasso und J.H. Weaver, Phys. Rev. B 41, 5455 (1990)

- [48] E. Zaremba und W. Kohn, Phys. Rev. B 13, 2270 (1976)
- [49] N. Esbjerg und J.K. Norskov, Phys. Rev. Lett. 45, 807 (1980)
- [50] P. Zeppenfeld, Dissertation Universität Bonn, Jül-Bericht 2305 (1989)
- [51] V.B. Diercks, Diplomarbeit Universität Bonn (1994)
- [52] H. Hoinkes, Rev. Mod. Phys. 52, 933 (1980)
- [53] L. Mattera, C. Salva, S. Terreni und F. Tommasini, Surf. Sci, 97, 158 (1980)
- [54] G. Boato, P. Cantini und L. Mattera, Surf. Sci. 55, 141 (1976)
- [55] N. Garcia, J. Ibanez, J. Solana und N. Cabrera, Solid State Commun. 20, 1559 (1976)
- [56] N. Garcia, Phys. Rev. Let. 37, 912 (1976)
- [57] V. Celli, N. Garcia und J. Hutchison, Surf.Sci. 87, 112 (1979)
- [58] N. Garcia, V. Celli und F.O. Goodman, Phys. Rev. B. 19, 634 (1979)
- [59] A. Liebsch, J. Harris, B. Salanon und J. Lapujoulade, Surf. Sci, 107, 207 (1981)
- [60] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (Oldenburg, München, 1988)
- [61] G. Armand und J.R. Manson, Surf. Sci. 80, 532 (1979)
- [62] A.C. Levi und H.G. Suhl, Surf. Sci. 104, 117 (1981)
- [63] H. Hoinkes, H. Nahr und H. Wilsch, Surf. Sci. 33, 516 (1972)
- [64] G. Armand und J.R. Manson, Phys. Rev. B37, 4363 (1988)
- [65] M.A. Krzyzowski, Diplomarbeit Universität Bonn (1992)
- [66] J.L. Beeby, Jour. Phys. C: Solid State Phys. 4 L359 (1971)
- [67] L.K. Verheij, M.B. Hugenschmidt, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci.233, 209 (1990) und darin enthaltene Referenzen
- [68] K. Kern, R. David und G. Comsa, Rev. Sci. Instr. 56, 369 (1985)
- [69] F. Knauer und O. Stern, Z. Phys. 53, 779 (1929)

- [70] T.H. Johnson, Phys. Rev. 37, 847 (1931)
- [71] W.W. Becker und K. Bier, Z. Naturforschg. 9a, 975 (1954)
- [72] A. Kantrowitz und J. Grey, Rev. Sci. Instr. 22, 328 (1951)
- [73] K. Kern, R. David und G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. 56, 1712 (1985)
- [74] W. Gläser und F. Gompf, Nukleonik 12, 153 (1969)
- [75] R.B. Doak, Rarefied Gas Dynamics: Proc. 7th Int. Symp. (Aachen, 1990)
- [76] J.P. Toennies und K. Winkelmann, J. Chem. Phys. 66, 3965 (1977)
- [77] M.K. Freitag, Diplomarbeit, Universität Bonn, 32-35 (1991)
- [78] A. Luntz, L. Mattera, M. Rocca, F. Tommasini und U. Valbusa, Surf. Sci. 120, L447 (1982)
- [79] J. Perreau und L. Lapujoulade, Surf. Sci. 122, 341 (1982)
- [80] G. Paschau, E. Kirsten, A. Bischof und K.H. Rieder, Phys. Rev. B 37, 8043 (1988)
- [81] E. Kirsten, G. Parschau und K.H. Rieder, Phys. Rev. B 40, 5392 (1990)
- [82] M.W. Cole und T.T. Tsong, Surf. Sci. 69, 325 (1977)
- [83] K.H. Rieder, T. Engel und N. Garcia: Proceedings of the 4th International Conference on Surface Science (Cannes, 1980)
- [84] V. Bortolani, V. Celli, A. Franchini, J. Idiodi, G. Santoro, K. Kern, B. Poelsema und G. Comsa, Surf. Sci. 208, 1 (1989)
- [85] J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. 53 (19), R123-181 (1982) und darin enthaltene Referenzen
- [86] I. Kamiya, D.E. Aspnes, L.T. Florez und P. Harbison, Phys. Rev. B 46 (24), 15894 (1992)
- [87] H. Gant, W. Moench, Surf. Sci. 105, 217 (1981)
- [88] M. Henzler und W. Göpel (Teubner, Stuttgart, 1991)
- [89] B. Poelsema, R.L. Palmer, S.T. de Zwart, G. Comsa, Surf. Sci. 126 641 (1983)

- [90] M.B. Hugenschmidt, Dissertation Universität Bonn, (1990)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Comsa, der mir diese Arbeit im Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik des Forschungszentrums Jülich ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. L.K. Verheij für die stete Betreuung und Unterstützung während meiner gesamten Zeit am IGV.

Für konstruktive Zusammenarbeit bedanke ich mich bei Frank Wiegershaus und Christian Freßdorf.

Unterstützung bei Problemen technischer Art habe ich durch die Herren A. Peterhoff, Dr. R. David, K. Veltmann, K. Boden und W. Rubner erfahren. Die Herren der Mechanischen- und Elektronischen Werkstatt haben ebenso zur Durchführung der Arbeit beigetragen. Stellvertretend seien die Herren D. Strobl und R. Rausch genannt. Dafür sei Ihnen gedankt.

Herrn F. Schmitz sei dafür gedankt, daß er für Probleme aller Art ein offenes Ohr hatte.

Dr. S.D. Bader und seiner Arbeitsgruppe danke ich für ein motivierendes Intermezzo und die herzliche Aufnahme.

Dr. A. Förster (ISI) danke ich für die Bereitstellung zahlreicher GaAs-Wafer, Ekki zur Mühlen für die AFM-Untersuchungen überhitzter Proben.

Vielen Dank an Dr. Georg Rosenfeld, Dr. Peter Zeppenfeld und Verena Diercks für Ihre unterstützende Arbeit bei der Fertigstellung der Arbeit.

Bei allen Doktoranden und Diplomanden des IGV bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre im Institut sowie für zahlreiche Aktivitäten außerhalb des Institutes.

Ganz besonders danke ich meiner Mutter und meinen Schwestern für die fortdauernde Unterstützung während des Studiums. Ihnen sei diese Arbeit gewidmet.

Jül-3103
August 1995
ISSN 0944-2952